

Supraleitung und Transporteigenschaften
fehlgeordneter A 15-Verbindungen:
 V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt

von

Paul Müller

aus

Forchheim

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaft-
lichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 20.6.1980

Vorsitzender der Promotionskommission:

Prof. Dr. H. Wegener

Erstberichterstatter: Prof. Dr. G. Saemann-Ischenko,
Universität Erlangen-Nürnberg

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. H. Rietschel,
Institut für Technische Physik
der KfK und Universität Karls-
ruhe

Cent bibles encombraient ma table;
Cent systèmes étaient dedans;
On eût, par le plus véritable,
Pu se faire arracher les dents.*

* Aus: Victor Hugo, Post-Scriptum des Rêves (1859), in Chansons des rues et des bois, Garnier-Flammarion, Paris 1966.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A) Einleitung - Kann Fehlordnung nach Tieftemperaturbestrahlung Informationen über die Ursachen der ausgezeichneten Eigenschaften von A15-Hochtemperatursupraleitern liefern?	1
B) Überblick über einige Eigenschaften der A15-Verbindungen	6
1) Gitterstruktur, Bindungstyp, Elektronendichteverteilungen	7
2) Metallurgie: Phasendiagramme, Herstellungsverfahren	11
3) Elastische Eigenschaften, Martensitumwandung	14
4) Elektronische Eigenschaften	16
5) Phononen, Wärmekapazität des Gitters	18
6) Transporteigenschaften	20
7) Supraleitungseigenschaften	22
8) Atomare Ordnung	24
9) Bestrahlungsexperimente - Universalität der Defekte in A15-Verbindungen?	27
C) Experimente	
1) Rückstreu- und Rückstoßanalysen	31
2) Materialien und Probencharakterisierung	39
3) Meß- und Auswerteverfahren, Fehlerbetrachtung	44

Sprungtemperatur T_c , Breite des resistiven Phasenübergangs T_φ , Restwiderstand ρ_0 , Widerstands-Temperaturcharakteristik $\rho(T)$	44
Steigung des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} bei T_c	46
Online-Datenverarbeitung	51
^{32}S -Strahl	53
Bestrahlungen	54
 D) Ergebnisse	 56
1) Kritische Temperatur T_c und spezifischer Restwiderstand ρ_0 nach Tieftemperaturbestrahlung mit ^{16}O und ^{32}S	56
2) Steigung des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} bei T_c , Bestimmung von $H_{c2}(T=0)$ und γ (Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme) aus $\frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_c$	65
Bestimmung von $H_{c2}(0)$ durch Extrapolation	66
Clogston-Limit von stark koppelnden Supraleitern	66
$H_{c2}(0)$ als Funktion von T_c für Nb_3Sn und Nb_3Ge	69
Bestimmung des Koeffizienten γ der elektronischen spezifischen Wärme aus $\frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_c$ und ρ_0	70
3) Ergebnisse des isochronen Temperprogramms	78
4) Gitterkonstanten von Nb_3Sn und Nb_3Ge	83
5) Widerstands-Temperaturcharakteristik nach Ausheilung bis zu Raumtemperatur	88
6) Hochdosisbereich und Sättigungsphänomene	93

E) Defektproduktion und Anmerkungen zur Struktur der Gitterfehler	100
1) Defektproduktion für T_c und S_0 ; Vergleich mit anderen Bestrahlungsexperimenten	100
2) Diskussion vorgeschlagener Modelle; Analogien zu Bestrahlungsexperimenten an anderen geordneten intermetallischen Verbindungen	108
F) Transporteigenschaften: Quantitative Analyse und Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit Theorien	113
1) Analyse der Daten mit der empirischen Formel von Woodard und Cody	118
2) Mott-Fermi-Smearing und s-d-Interbandstreuung	125
3) Exotische Kanäle in der Elektron-Phonon-Streuung: Erweiterungen der Bloch-Boltzmann-Theorie des spezifischen Widerstands	134
4) Existenz einer minimalen metallischen Leitfähigkeit? - Vergleich mit anderen binären Systemen	143
G) Diskussion der Korrelationen: $\gamma-T_c$, T_c-S_0 und $N_{bs}(E_F)-S_0$	150
Proportionalität zwischen λ und $N_{bs}(E_F)$	152
Überblick über theoretische Modelle der Supraleitungseigenschaften von A15-Verbindungen; Vorstellungen über den Einfluß der Fehlordnung	154
1) $\gamma-T_c$: Kann die T_c -Absenkung allein durch die Abnahme der elektronischen Zustandsdichte erklärt werden?	162
a) Die McMillan-Gleichung	162
b) Die Theorie von Horsch und Rietschel	169

2) T_C - S_0 : Lebensdauerbreiterung von Einteilchen-niveaus	181
a) Das Modell der Lebensbreiterung elektronischer Zustände und seine Anwendung auf neuere APW-Band-strukturrechnungen	181
b) Berechnung der T_C - S_0 -Korrelation; Vergleich mit dem Experiment	188
3) $N_{bs}(E_F)$ - S_0 und die Möglichkeit von Spinfluktuationen in V_3Si	193
H) Einfluß der atomaren Ordnung auf T_C , γ und S_0	200
1) Bestimmung des Bragg-Williams-Fernordnungsparameters S aus der Bestrahlungsdosis	200
2) Diskussion der T_C -S, γ -S und S_0 -S-Korrelationen	201
3) Die Theorie von J. Appel	205
I) Schlußfolgerungen	207
K) Zusammenfassung	211
Literaturverzeichnis	214

A) Einleitung - Kann Fehlordnung nach Tieftemperaturbestrahlung In-
formationen über die Ursachen der außergewöhnlichen Eigenschaften
von A-15-Hochtemperatursupraleitern liefern?

In der Kristallklasse der A 15-Verbindungen sind - was gleichzeitig hohe kritische Temperaturen (T_c bis zu 23K), obere kritische Magnetfelder ($H_{c2}(T=0)$ bis zu 40 Tesla) und hohe kritische Stromdichten (j_c oberhalb von 10^6 A/cm²) anbetrifft - die besten bis heute bekannten Supraleiter anzutreffen. Seit der Entdeckung der hohen kritischen Ströme und oberen kritischen Magnetfelder in Nb₃Sn durch Kunzler et al. (1961; "Supraleiter III. Art") ist die Anwendung dieser Materialien bei Hochfeldmagneten z. T. schon über das industrielle Entwicklungsstadium hinaus fortgeschritten. Wenngleich Inserate wie "Andere stellen Nb₃Sn grammweise her, wir machen es tonnenweise" * noch etwas zu großen Optimismus verbreiten dürften, lassen doch Entwicklungsprojekte wie supraleitende Generatoren (Bogner, 1980) oder Energiespeicher und große supraleitende Spulen für den Plasma-Einschluß in Tokamak-Reaktoren (Heinz, Komarek, 1979) eine ständig wachsende Anwendung dieser Supraleiter erwarten.

So erscheint es nur zu verständlich, daß die Erhöhung von T_c über den Anwendungsbereich des kostspieligen flüssigen Heliums hinaus ein Traum wohl jedes mit dieser Materie befaßten Physikers ist und zu einer außerordentlich hohen Zahl von Untersuchungen Anlaß gegeben hat. Wenngleich von vornherein keine physikalisch begründbare obere Schranke für T_c existiert, stößt man, was binäre Systeme anbelangt, immer wieder an die Grenzen der bis heute bekannten Herstellungsverfahren wie z.B. Metastabilität oder Instabilität von A 15 - Nb₃Si in stöchiometrischer Zusammensetzung (Haase, 1980). Jedenfalls existiert wohl kaum ein Verfahren der modernen Festkörperphysik, das nicht auf diese Systeme angewandt worden ist (White, Geballe, 1979). Trotz der nahezu unüberschaubaren Fülle der experimentellen Information ist man jedoch von einem vertieften Verständnis der ausgezeichneten supraleitenden und merkwürdig "anormalen" normalleitenden Eigenschaften noch weit entfernt.

* Inserat der Fa. AIRCO in "Physics Today", 1979.

Kann es daher von Nutzen sein, an einem so komplizierten System - bei dem selbst der (grobe) Temperaturverlauf des spezifischen Widerstands prinzipielle Probleme bei der Interpretation hervorruft - auch noch den Einfluß von Bestrahlungsdefekten - deren Struktur selbst bei einfachen Metallen noch durchaus kontrovers diskutiert wird - untersuchen zu wollen? Der praktische Anlaß dazu liegt jedoch auf der Hand: Tokamak-Reaktoren der nächsten und übernächsten Generation mit einer erhofften Leistungsdichte von $1-10 \text{ MW/m}^3$ erfordern bei Haupttradien zwischen 4m und 14m und zentralen Magnetfeldern von $\approx 4-8\text{T}$ Magnetfeldstärken zwischen 7-14T am Ort der Spulenwindungen (Abdou, 1978; Söll, 1978). Da A15-Materialien wie Nb_3Sn und V_3Ga , die als bisher einzige dafür in Frage kommen, als geordnete intermetallische Verbindungen sehr sensitiv auf Bestrahlung mit geladenen Teilchen (G. Ischenko et al., 1972; O. Meyer et al., 1974) oder schnellen Neutronen (Bett, 1974; Sweedler et al., 1974, 1978) reagieren und ihre guten Eigenschaften nach größeren Bestrahlungsdosen sehr schnell verlieren, müssen kostspielige Abschirmungen bzw. Vergrößerungen der Spulenradien in Kauf genommen werden, um die ca. zehnjährige Brenndauer eines Reaktors zu garantieren. Genaue Kenntnisse über den Einfluß von Strahlenschäden auf die Supraleitungseigenschaften sind daher notwendig.

Andererseits besteht eine starke Wechselbeziehung zwischen dem Ordnungsgrad und $T_{\text{C}}\text{H}_{\text{C}2}$, dem Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme γ , bzw. den Anomalien in $\rho(T)$ oder der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ (Blaugher et al., 1969; Flükiger, 1978, 1979). Eine Vielzahl von Bestrahlungsexperimenten mit schnellen Neutronen (Sweedler et al., 1978), Elektronen (Gurvitch et al., 1977), α -Teilchen (Poate et al., 1976; Wiesmann et al., 1978) und Schwerionen (G. Ischenko et al., 1972, 1978; Besslein et al., 1975; P. Müller et al., 1978, 1979; O. Meyer et al., 1974; O. Meyer, Linker, 1980) hat mehrere "universelle" d.h. projektilunabhängige Korrelationen zwischen supraleitenden und normalleitenden Eigenschaften wie T_{C} -Restwiderstand, $T_{\text{C}}-\gamma$ oder T_{C} -Fernordnungsparameter S geliefert. Ähnliche Korrelationen sind von Stöchiometriedefekten, pseudobinären Legierungssystemen oder Temper- und Abschreckversuchen her bekannt (Flükiger, 1979).

Man spricht seither von der Existenz eines universellen Defekts (Testardi, 1977), der sich vor allem kritisch auf die Darstellung der bei 3:1-Stöchiometrie metastabilen Verbindungen Nb_3Ge und Nb_3Si (hypothetisch; auf Grund empirischer Regeln werden Übergangstemperaturen oberhalb von 23K erwartet) auswirken sollte. Allgemein gilt als gesichert, daß nur stöchiometrische, vollständig geordnete Proben optimale Eigenschaften besitzen (Webb et al., 1977). Thermische, chemische oder bestrahlungs-induzierte Fehlordnung des A15-Kristallgitters zerstört diese Eigenschaften: Sprungtemperaturen, obere kritische Magnetfelder und die Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme nehmen bei den "typischen" A15-Verbindungen stark ab, der Restwiderstand erhöht sich. Setzt man wohldefinierte, reproduzierbare Erzeugung dieser Defekte voraus, so lassen sich Rückschlüsse auf die Ursachen der außergewöhnlichen Supraleitungseigenschaften dieser Materialklasse erwarten. Die in Erlangen seit mehreren Jahren angewandte Methode der Tieftemperaturbestrahlung mit schnellen Schwerionen (Größenordnung der Energien: 1 MeV/Nukleon) bietet dazu eine Reihe von Vorteilen (G. Ischenko, 1977):

- Wegen des hohen Rutherford-Verlagerungswirkungsquerschnitts der Ionen ist die Effektivität der Defektproduktion gegenüber Elektronen oder Reaktorneutronen um mehrere Größenordnungen höher. Die gesamte Skala der möglichen Defektzustände bis hin zur Amorphisierung der Proben kann damit innerhalb relativ kurzer Zeit durchlaufen werden. Wegen der infolge der Coulombwechselwirkung niedrigen mittleren übertragenen Energien ($\approx 500\text{eV}$) nimmt die hier erzeugte Defektstruktur eine Mittelstellung zwischen den bei Elektronenbestrahlung vorwiegend erzeugten isolierten Punktdefekten und den ausgedehnten Defektkaskaden der schnellen Neutronen ein. Der höhere elektronische Energieverlust erfordert zwar relativ dünne Proben (einige μm), um möglichst homogene Verteilung des Defekts im "Durchschußverfahren" zu gewährleisten, ist aber, was die "bulk"-Eigenschaften gerade der hier betrachteten Materialien anbetrifft, wegen der geringen supraleitenden Kohärenzlängen und der kurzen mittleren freien Weglängen keine Einschränkung des Gültigkeitsbereichs der erzielten Ergebnisse. Die Proben müssen allerdings im

Vakuum durch Wärmeleitung gekühlt werden.

- Der hier verwendete Energiebereich der Projektile (z.B. 12-25 MeV ^{16}O oder 15-30 MeV ^{32}S) liegt für die meisten Materialien unterhalb der Coulombbarriere, d.h., es finden keine Kernreaktionen statt; Fremdatome werden nicht erzeugt; die Aktivierung der Proben ist zu vernachlässigen.

- Tiefe Bestrahlungstemperaturen (unterhalb ca. 30K) verhindern die gerade bei mehratomigen Targets störenden bestrahlungsintensivierten Diffusionsprozesse.

Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden $\text{Al}_5\text{-Nb}_3\text{Ge}$, Nb_3Sn und V_3Si bei $T \approx 30\text{K}$ an der Tieftemperaturbestrahlungsanlage des Erlanger Tandembeschleunigers mit 12.5 bzw. 25 MeV ^{16}O und 20 und 30 MeV ^{32}S bestrahlt. Als Funktion der Bestrahlungsdosis ϕt bzw. der Halte-temperatur eines isochronen Temperprogramms wurden die kritische Temperatur T_c , der spezifische Restwiderstand ρ_0 , die Steigung des oberen kritischen Magnetfelds $H_{c2}(T)$ bei T_c , $\frac{dH_{c2}}{dT}/T=T_c$ und - nach Ausheilung bis zu Raumtemperatur - die Widerstands-Temperaturcharakteristik $\rho(T)$ und der Gitterparameter a_0 gemessen. Die Änderungen der Supraleitungs- und Transporteigenschaften werden im Rahmen verschiedener Modelle, insbesondere des Konzepts der fehlordnunginduzierten Lebensdauererweiterung elektronischer Zustände diskutiert. Durch Vergleich mit den durch Gleichgewichtsverfahren herstellbaren und daher wesentlich besser charakterisierbaren Verbindungen V_3Si und Nb_3Sn soll für das nur durch Sputteringauf geheizte Substrate etc. darstellbare Nb_3Ge insbesondere die Frage untersucht werden, ob die - schon in der bisher höchsten bekannten Sprungtemperatur von $\approx 23\text{K}$ oder der Metastabilität der stöchiometrischen Verbindung manifestierte - starke Elektron-Phononkopplung wesentlich durch eine hohe elektronische Zustandsdichte - wie für die anderen Hoch- T_c -A15's vorgeschlagen wurde - oder durch ein großes Elektron-Phonon-Matrixelement - wie z.B. der relativ zu Nb_3Sn Verbindungen um ca. 70% niedrigere Koeffizient der elektronischen spezifischen Wärme vermuten ließe - verursacht wird.

In Teil B wird ein Überblick über wichtige Eigenschaften der A15-Verbindungen gegeben. Dabei liegt der Schwerpunkt auf neueren Arbeiten (nach $\approx$ 1975). Teil C enthält neben einer Zusammenstellung der untersuchten Proben eine Darstellung der Probencharakterisierung und der hier angewandten Meß- und Auswerteverfahren. Meßergebnisse und daraus abgeleitete Größen sowie deren Diskussion finden sich in Teil D. Die Abschnitte E,F,G und H enthalten eine Analyse von Defektproduktion, Transporteigenschaften, Korrelationen zwischen supraleitenden und normalleitenden Parametern und Untersuchungen zum Einfluß der atomaren Ordnung. Hierzu benötigte Theorien werden kurz vorgestellt und mit den experimentellen Daten verglichen. Zum Vergleich werden auch Experimente anderer Gruppen herangezogen. Schlußfolgerungen und Zusammenfassung werden in den Abschnitten I und K gegeben.

B) Überblick über einige Eigenschaften der A15-Verbindungen

Eine umfassende Darstellung erscheint angesichts der seit der Entdeckung von Sprungtemperaturen oberhalb 22K in Nb_3Ge (Gavaler, 1973) lawinenhaft angewachsenen Anzahl der Veröffentlichungen auf diesem Gebiet als nahezu aussichtsloses Unterfangen. Die experimentelle und zum geringeren Teil auch die theoretische Situation bis ca. 1975 wird in den Übersichtsartikeln R1-R9 ausführlich behandelt. Da alle "Hochtemperatursupraleiter" dieser Kristallklasse wie auch die hier untersuchten dem sogenannten typischen Typ [Übergangsmetall der Gruppe Vb]₃ [III^a oder IVa-Hauptgruppenelement] angehören, wird auf insbesondere die (atypischen) Übergangsmetall-Übergangsmetall-Verbindungen, die sich in ihren Eigenschaften z.T. wesentlich von den typischen ([Vb]₃ [III, IVa]) unterscheiden, höchstens zu Vergleichszwecken hingewiesen.

B 1) Gitterstruktur, Bindungstyp, Elektronendichteverteilungen

Die A15-Gitterstruktur besitzt die (einfach kubische) Raumgruppe O_h^3 -Pm3n mit zwei Formeleinheiten A_3B pro Elementarzelle (Abb. 1). Im vollständig geordneten, stöchiometrischen Zustand besetzen die A-Atome eine der 6-zähligen Punktlagen:

$$\begin{aligned} c: & (1/4, 0, 1/2), \\ & (3/4, 0, 1/2), \\ \text{oder } d: & (1/4, 1/2, 0), \\ & (3/4, 1/2, 0), \end{aligned}$$

und die B-Atome die zweizähligen

$$a: (000), (1/2, 1/2, 1/2).$$

Jedes B-Atom ist demnach von 12 A-Atomen und jedes A-Atom von 4B-Atomen und 10 weiteren A-Atomen umgeben (v. Philipsborn, 1964; Geller, 1956). Die Darstellungen der Raumgruppe O_h^3 werden von Gorzkowski (1963) angegeben. Unter den über 80 (meist supraleitenden) Verbindungen dieses Cr_3Si -Typs findet man als A-Atome nur Elemente der IV. (Ti, Zr), V. (V, Nb, Ta) und VI. (Cr, Mo, W) Nebengruppe (Wiesinger, 1977). Die A-Komponente steht im Periodensystem der Elemente stets links von der B-Komponente (Laves, 1956). Als weitere in anderen binären Systemen nicht so deutlich vorhandene Besonderheit ist die lineare Abhängigkeit der Gitterkonstante vom Atomradius des B-Atoms bei konstantem A-Atom und umgekehrt hervorzuheben (Newitt, 1958; Tarutani, Kudo, 1977). Die spezielle Koordination im A15-Gitter hat zu einem Vorschlag effektiver KZ (12)-("BW"-) Atomradien geführt (Geller, 1956), die die gemessenen Gitterkonstanten wesentlich besser als die Paulingradien (L. Pauling, 1945) erklären.

Dies und die Tatsache, daß der Abstand der A-Atome entlang der Ketten um ca. 15% kleiner ist als der Minimalabstand im bcc-Gitter der Elemente, hat oft zur Vermutung kovalenter Bindungsanteile Anlaß gegeben. Experimentelle Evidenz dafür scheint z.B. das ungewöhnlich hohe Ver-

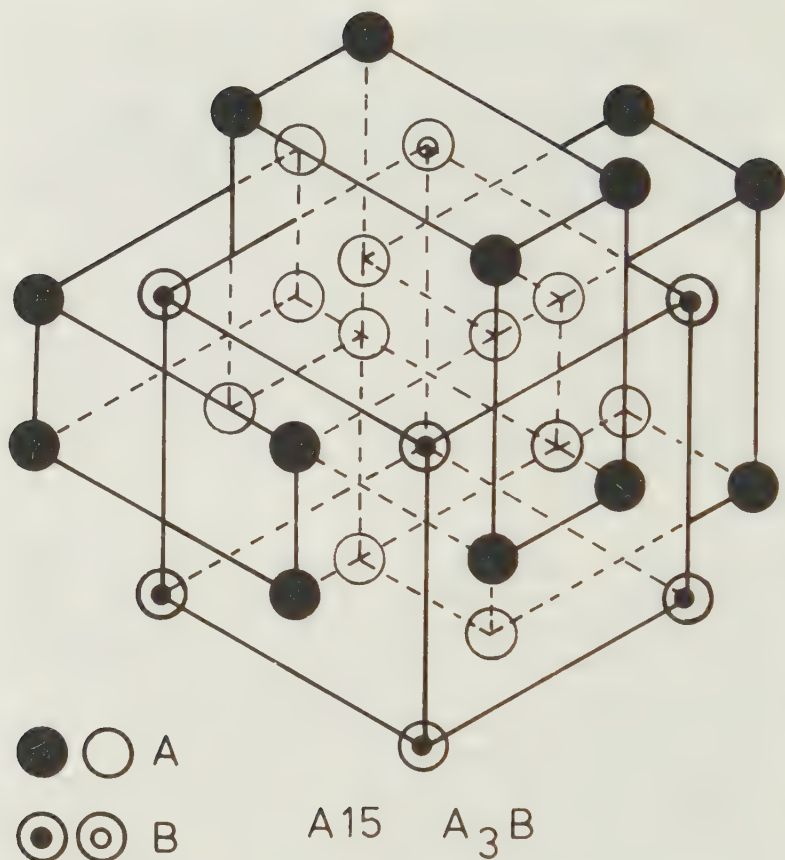


Abb. 1: Gitterstruktur einer stöchiometrischen, vollständig geordneten A₁₅-Verbindung; zusätzlich zur Einheitszelle sind an 3 aneinandergrenzenden Würfel­flächen die 4 nächsten A-Atome eingezeichnet, um die tetragonale Symmetrie der A-Atom-Untergitter zu verdeutlichen. Die A-Atome im Abstand der halben Gitterkonstante bilden auf den Würfel­flächen paarweise aufeinander senkrecht stehende Ketten.

hältnis Mikrohärtigkeit zur Größe des Schermoduls C_{44} zu geben (Chin et al., 1978).

Eine direkte Bestätigung dieser Annahme scheinen die Messungen der Elektronenladungsdichteverteilungen an Cr_3Si und V_3Si durch Staudenmann et al. (1976, 1977, 1978, 1979) zu liefern. Neben der starken Bindung der V-Atome entlang der Ketten wird eine Bindung von den Si-

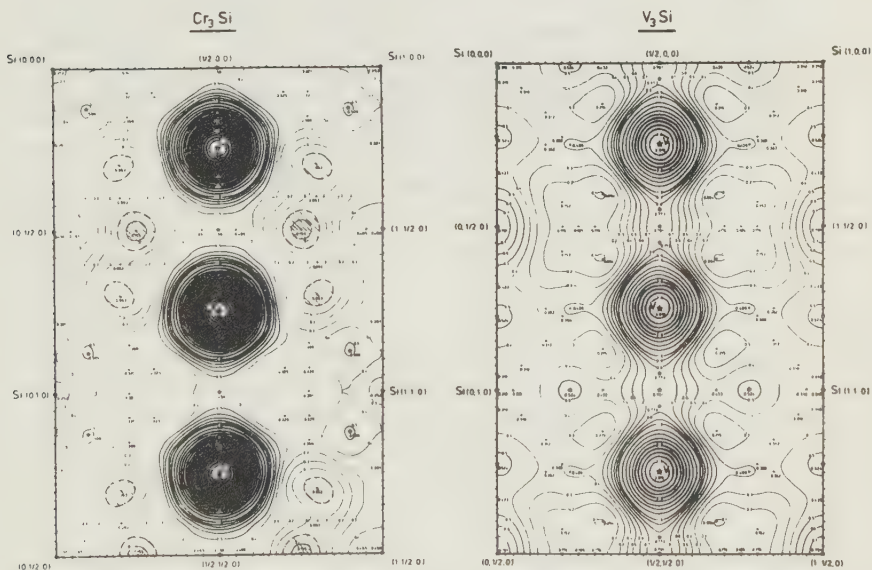


Abb. 2: Höhenlinien der Valenzelektronendichteverteilungen des Normalleiters Cr_3Si (linke Hälfte) und des Supraleiters V_3Si (rechte Hälfte), definiert als Differenz der gesamten Elektronendichteverteilung und der "core"-Ladungsdichte der Neutralatome. Negative Abweichungen von der Core-Ladungsverteilung der neutralen Atome sind schraffiert. Die Unterschiede bestehen hauptsächlich in der Bindung entlang der Übergangsmetallketten und dem von den Si Atomen zur Mitte der V-V-Bindung ausgehenden Ladungstransfer, (aus Staudenmann, 1977).

Atomen in Richtung der V-V Bindung gefunden, die beim Abkühlen auf $\approx 13\text{K}$ wieder verschwindet. Der relativ große totale Ladungstransfer von den Si- zu den V-Atomen beträgt zwischen 1.8 und 2.4 Elektronen. Der Normalleiter Cr_3Si zeigt diese Effekte im Vergleich zum Supraleiter V_3Si ($T_C = 17\text{K}$) in wesentlich geringerem Ausmaß (Abb. 2). Die aus selbstkonsistenten Pseudopotential-Bandstrukturechnungen bestimmten Valenzelektronenverteilungen für Nb_3Al und Nb_3Ge (K.M. Ho et al., 1978, 1979) zeigen ebenfalls kovalente Bindungsanteile entlang der A-Ketten aber sonst metallisches Verhalten, d.h. keinen Elektronentransfer im Gegensatz zu einem Modell von G.H. Bongi (1976). Wegen der unsicheren Zuordnung der Ladung im interstitiellen Bereich ist auch das Verfahren von Staudenmann (1976) angreifbar. Der teilweise kovalente Bindungstyp entlang der A-Ketten sollte mithin besonders für die "guten" Supraleiter als gesichert anzusehen sein.

B 2) Metallurgie: Phasendiagramme, Herstellungsverfahren

Bei allen A15-Phasen findet man einen über mehrere Atomprocente ausgedehnten Homogenitätsbereich der A15-Phase (Wiesinger, 1976, 1977). Bei den inkongruent schmelzenden Materialien, denen alle mit hoher Sprungtemperatur angehören, erstreckt sich dieser Bereich nahezu immer auf der A-reicheren Seite der Stöchiometrielinie, d.h., offensichtlich werden im thermischen Gleichgewicht nur B-Atome von A-Atomen ersetzt (Wang, 1974, 1977). A-Ketten-Integrität scheint sich also automatisch einzustellen. Einige Phasen sind in stöchiometrischer Zusammensetzung bei Raumtemperatur metastabil (z.B. Nb_3Al , Nb_3Ga) oder instabil (Nb_3Si und wahrscheinlich auch Nb_3Ge) (Flükiger, Jorda, 1977 (s. Abb.3)). Empirische Korrelationen zwischen Sprungtemperatur und Breite des Homogenitätsbereiches und deren Folgerungen (Wang, Holden, 1975) haben sich als fehlerhaft erwiesen und sind wiederholt kritisiert worden (Webb et al., 1977; Cox, 1977). Ansätze zur Berechnung von Phasendiagrammen, in denen A15-Phasen vorkommen, wurden bereits gemacht (Machlin, Whang, 1976).

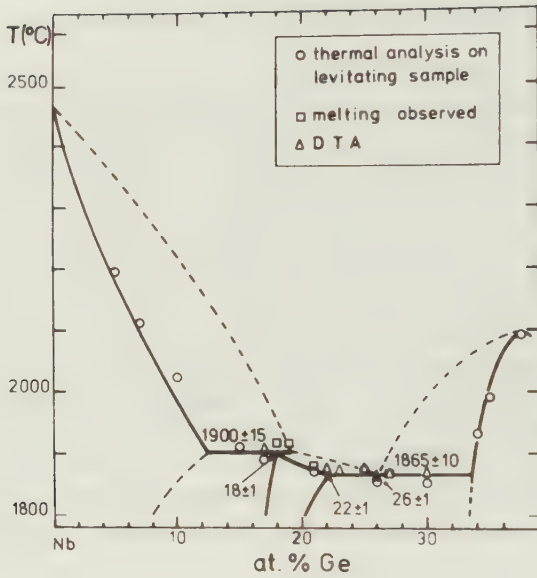


Abb. 3: Hochtemperaturteil des Gleichgewichtsphasendiagramms von Nb und Ge. Die A15-Phase liegt bei 1800°C zwischen 18 und 22 at% Ge (aus Flükiger, Jorda, 1977).

Die Mehrzahl der A15-Phasen schmilzt inkongruent und kann peritektisch aus bcc-Phase und Schmelze entstehen (R2, 1972). Beispiele sind Nb_3Sn , V_3Si , Nb_3Ga und Nb_3Al . Durch Phasenumwandlung im festen Zustand bildet sich z.B. $\text{A15-V}_3\text{Ga}$ aus der bcc-Phase. Weiterhin werden Sinter- und Diffusionsverfahren angewandt. Zur Darstellung von Nichtgleichgewichtsphasen und insbesondere von dünnen Schichten bieten sich 3 Verfahren an:

1. CVD (Chemical Vapour Deposition): Reduktion gasförmiger Verbindungen (z.B. Mischungen der Chloride und Jodide) in Wasserstoffatmosphäre (Hanak, 1963).
2. Gleichzeitiges Verdampfen mehrerer Elemente auf geheiztes Substrat (Hammond, 1975; Tarutani et al., 1974).
3. Sputtering eines zusammengesetzten Targets auf geheiztes Substrat (Testardi et al., 1975).

Gerade mit Hilfe der letzten genannten Methode ist es gelungen, bei relativ hohem Gasdruck und niedrigen Entladungsspannungen Nb_3Ge mit T_c bis zu $\approx 23\text{K}$ herzustellen. Die Gründe dafür könnten bei der kritischen Thermalisierung der gesputterten Teilchen oder möglicher Schädigung der Schichten durch auftreffende schnelle Partikel liegen (Testardi et al., 1975; Wu et al., 1977). Auch Stabilisierung der A15-Phase durch eingebauten Sauerstoff wird hier diskutiert (Gavaler et al., 1976). Als weiteres Nichtgleichgewichtsverfahren ist schnelles Abschrecken (z.B. splat cooling) im Gebrauch (Savitskij et al., 1977). Eine interessante Neuentwicklung ist die Behandlung fehlgeordneter dünner Filme durch Strom- oder Laserpulse. Hier wurden z.B. an der metastabilen Verbindung V_3Al die bisher höchsten T_c -Werte (ca. 13K) erreicht (Testardi, 1977 c)

B 3) Elastische Eigenschaften, Martensitumwandlung

Die Schallgeschwindigkeit polykristalliner Proben sinkt in V_3Si , V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3Ga mit abnehmender Temperatur ab (R5, 1973; R8, 1975), ein Effekt der bei A15 Supraleitern mit niedrigerer Sprungtemperatur nicht auftritt. Einkristalline Proben von Nb_3Sn und V_3Si zeigen eine Abnahme der Geschwindigkeit transversaler akustischer Phononen mit $(1, \bar{1}, 0)$ Polarisation in (110) -Richtung, was bei manchen Proben zu einem völligen Verschwinden der Schersteifigkeit bei einer Temperatur $T_M > T_C$ führen kann (Abb. 4). Diese Anomalie wurde kristallographisch als kubisch zu tetragonaler Phasenübergang (Martensitumwandlung) identifiziert (R. Mailfert et al., 1967). Es ist sehr viel über die Beziehung dieser elastischen Anomalien zu den supraleitenden Eigenschaften gesagt worden (R8, 1975; Testardi, 1977 d). Akzeptiert ist heute die Meinung, daß der Verlust der Schersteifigkeit eher die Folge und nicht die Ursache starker Elektron-Phonon-Kopplung ist. Das eindimensionale WLF-(Weger -Labbé-Friedel)-Modell (R3, 1973) beschreibt diesen Effekt zumindest qualitativ, kann aber z.B. die Temperaturabhängigkeit von C_{44} in Nb_3Sn nicht erklären (Horsch, 1976).

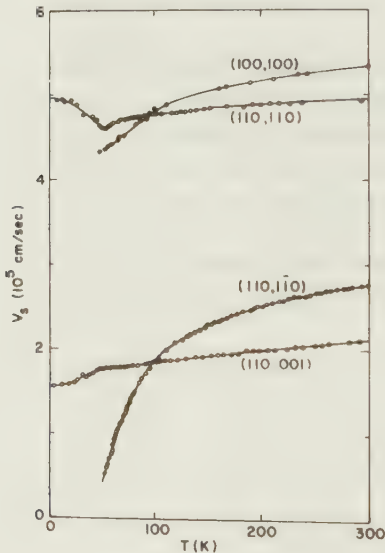


Abb. 4: Schallgeschwindigkeiten zweier Hauptsymmetrierichtungen eines Nb_3Sn -Einkristalls als Funktion der Temperatur. Ausbreitungsrichtungen und Polarisationen sind in Klammern angegeben (aus Rehwald et al., 1972).

Neuere Arbeiten finden auch ohne die unrealistischen Annahmen des WLF-Modells im Rahmen einer Landau-Theorie (Bhatt, McMillan, 1976) im Gorkov-Modell der elektronischen Struktur (Gorkov, Dorokhov, 1976, 1976 a, 1976 b) bzw. einer mikroskopischen, auf einer realen Bandstruktur basierenden Theorie (Bhatt, 1977) eine befriedigende Übereinstimmung mit dem Experiment.

B 4) Elektronische Eigenschaften

Clogston und Jaccarino (1961) haben als erste ein einfaches Modell der elektronischen Zustandsdichte $N(E)$ der A15-Verbindungen angegeben, um die anormale Zunahme ($\approx 50\%$) der paramagnetischen Suszeptibilität (R6, 1974) bzw. die Abnahme ($\approx 30\%$) der Knight-Shift in V_3Si und V_3Ga mit fallender Temperatur erklären zu können. Man nimmt als dominante Struktur in $N(E)$ einen schmalen Peak (Breite ≈ 30 meV) an, dessen Maximum nahe bei der Fermienergie liegt. Die bestimmende Größe bei der Temperaturabhängigkeit wird damit das Integral $\int N(E) \cdot \frac{\partial f}{\partial E} dE$ (f : Fermifunktion). Eine Diskontinuität (WLF-Modell) oder Stufe (Modell von Cohen, Cody und Halloran, 1967) oder ganz allgemein eine starke Variation von $N(E)$ bei E_F (Gorkov, 1977) liefern qualitativ ähnliche Resultate. Mit diesen Vorstellungen im Einklang sind die hohen Werte der Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme (Flückiger et al., 1978). Diese einfachen Vorstellungen lassen auch andere Messungen wie z.B. der Spin-Gitter-Relaxationszeit recht gut deuten (R3, 1973, Fradin et al., 1976). In Nb_3X -Verbindungen sind bei ähnlichen Supraleitungseigenschaften die oben erwähnten Änderungen z.T. beträchtlich geringer (Ehrenfreund et al., 1971). Abb. 5 zeigt die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität $\chi(T)$ einiger A15-Verbindungen. Man sieht, daß hohe Sprungtemperaturen nicht notwendig mit einer starken Änderung von $\chi(T)$ verknüpft sind. Bis auf Nb_3Sn wurden solche Änderungen nur bei den V_3X -Verbindungen beobachtet (vgl. Abb. 8). Neuere Überlegungen sprechen demnach eher von einer Temperaturabhängigkeit der Bandstruktur selbst (Allen, 1978; Testardi, Mattheiss, 1978). Nach anfänglich unbefriedigenden Resultaten (Mattheiss 1965, 1975) sind jetzt selbstkonsistente APW-(Augmented Plane Wave, Klein et al., 1978), Pseudopotential-(Pickett et al., 1979) und LMT0-Bandstrukturrechnungen (Linear Muffin Tin Orbital, T. Jarlborg, 1979) mit hoher Energieauflösung erschienen. Die bisherigen Experimente:

Röntgenemission (Kurmayer et al., 1972), Photoelektronenemission (Riley et al., 1976, Höchst et al., 1976), Positronenvernichtung (Manuel et al., 1979; Farmer et al., 1979) oder de Haas-van Alphen-Effekt (Arko et al., 1978) lassen aber noch keine endgültige Entscheidung über die Bandstrukturrechnungen treffen.

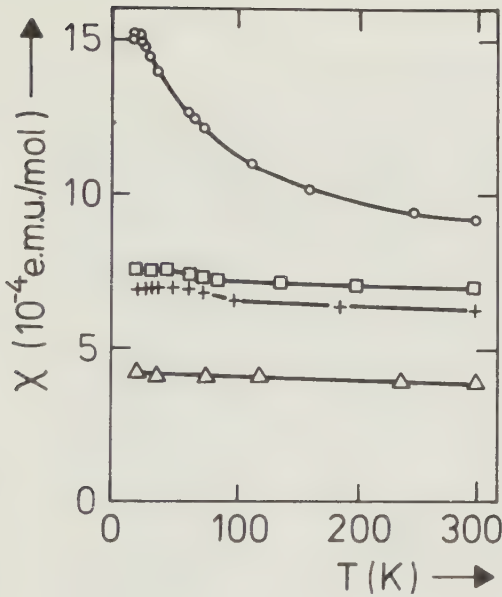


Abb. 5:

Temperaturabhängigkeit
der magnetischen Suszep-
tibilität einiger A15-
Verbindungen; von oben
nach unten:

V_3Si ($T_c=17K$), Nb_3Ga ($T_c=$
 $15.4K$), $Nb_3[Al_{0.8}Ge_{0.2}]$
($T_c=19.9K$), $Nb_3[Ge_{0.8}$
 $Nb_{0.2}]$ ($T_c=6.5K$).

(aus Alekseevskii et al.,
(1976)).

B 5) Phononen, Wärmekapazität des Gitters

Die Anomalien in der Temperaturabhängigkeit der elastischen Konstanten spiegeln sich auch bei kürzeren Wellenlängen in den Phononendispersionskurven entlang einiger Hauptsymmetrieeinrichtungen in Nb_3Sn , gemessen durch inelastische, kohärente Neutronenstreuung wieder. (Axe, Shirane, 1973; Shirane, Axe, 1978). Ohne Ausnahme "sinkt" im ganzen gemessenen Bereich jeder Phononenzweig zwischen Raumtemperatur und $T > T_M$ ab. (T_M : Übergangstemperatur der Martensittransformation). Die Martensittransformation erscheint hier durch das Auftreten eines "zentralen Peaks" bei $\omega = 0$ in der Spektralverteilung der $[\xi, \xi, 0]$ T_1 -Phononen besonders deutlich (Shirane, Axe, 1971). Wegen des hohen inkohärenten Streuquerschnitts konnten bisher Daten ähnlicher Qualität an V_3Si nicht gewonnen werden (Shirane, Axe, 1971 a ; Cox, Tarvin, 1978). Verallgemeinerte Phononenzustandsdichten $G(\omega)$ als Funktion der Temperatur gemessen durch inelastische, inkohärente Neutronenstreuung wurden bisher von folgenden Substanzen gewonnen: V_3Si , V_3Ge , V_3Ga , Nb_3Sn , Nb_3Al und Nb_3

$[\text{Nb}_{0.2}\text{Ge}_{0.8}]$ (Schweiß et al., 1976; Nücker, Reichardt, 1978). Abb. 6 zeigt $G(\omega)$ für Nb_3Sn und V_3Si . Neben einem hier auch vor allem für die Hochtemperatursupraleiter beobachteten Absinken der mittleren Phononenfrequenz des Spektrums bei Abkühlung ist vor allem folgendes Ergebnis bemerkenswert: Die mittleren Gittersteifigkeiten $M\langle\omega^2\rangle$ sind für beide Komponenten gleich groß und konstant für konstante Valenzelektronenzahl pro Atom (e/a). Nach der McMillan-Formel (McMillan, 1968) für die Elektron-Phonon-Kopplungskonstante:

$$\lambda = \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \Big|_A + \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \Big|_B \approx \frac{\eta}{M\langle\omega^2\rangle} \Big|_A \quad (1)$$

(Klein et al., 1976) dominiert damit der Hopfieldparameter $\eta = N(E_F) \langle I^2 \rangle$ ($\langle I^2 \rangle$: über die Fermioberfläche gemittelttes Maxtrixelement der Elektron-Phonon-Kopplung) wenn man A15-Verbindungen mit e/a = 4.75 miteinander vergleicht. Die Temperaturabhängigkeit der Phononenspektren spiegelt sich auch in der Temperaturabhängigkeit der effektiven Debye-Temperaturen - bestimmt aus Wärmekapazitätsmessungen - wieder (Fradin et al., 1976), Knapp et al., 1975, 1978). Interessante Neuentwicklungen auf experimentellem Gebiet sind die Raman-Streuexperimente von Schickanz et al. (1978) und Wipf et al. (1978).

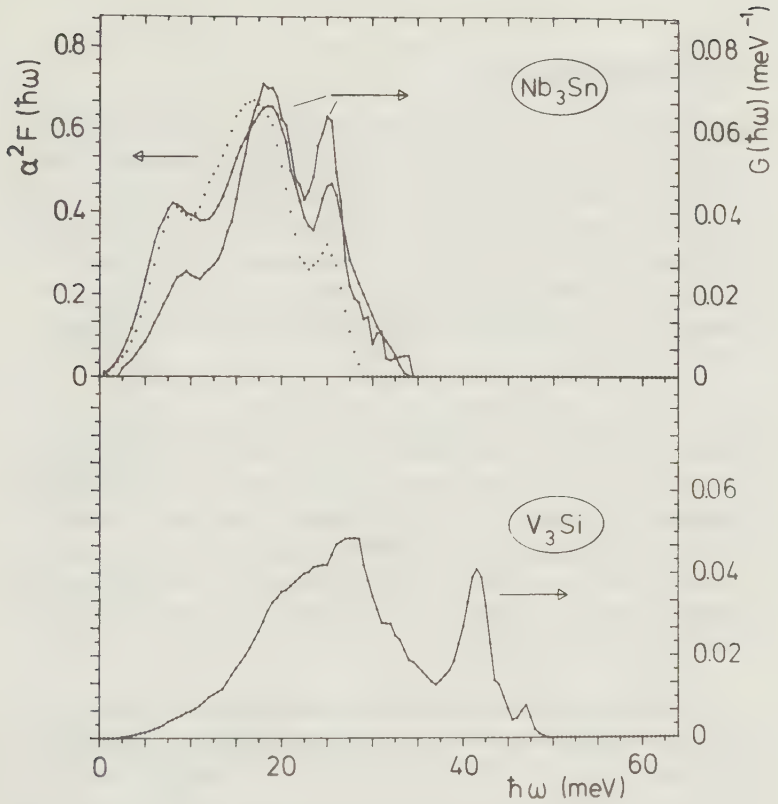


Abb. 6: Verallgemeinerte Phononenzustandsdichten $G(\hbar\omega)$ gemessen durch inelastische, inkohärente Neutronenstreuung bei 5.6K (Nb_3Sn) bzw. 77K (V_3Si ; aus Schweiß et al., 1976). Zum Vergleich sind für Nb_3Sn die beiden aus Tunnelmessungen durch Inversion der Eliashberggleichungen berechneten Elektron-Phonon-Kopplungsfunktionen von Shen (1972)• und Wolf et al. (1979)• eingezeichnet (linke Ordinate). Zur weiteren Diskussion vgl. Abschnitte B7) und G).

B6) Transporteigenschaften

Nächst den elektronischen und Supraleitungseigenschaften hat wohl keine Anomalie der A15-Verbindungen so viele Deutungsversuche erfahren wie die der Widerstands-Temperaturcharakteristik $\varrho(T)$ (vgl. Abb. 7): $\varrho(T)$ ist proportional T^2 bei tiefen Temperaturen (Webb et al., 1977) und nähert sich für $T \approx 800\text{K}$ einem Sättigungswert (Fisk, Webb, 1976; Woodward, Cody (1964)). $\varrho(T)$ ist bei keiner Temperatur linear. Diese Beobachtung hat im wesentlichen 2 Gruppen von Deutungen erfahren (vgl. Abschnitt F):

1. Zusätzlich zum normalen (linearen) Bloch-Boltzmann-Widerstand (Bloch, 1928) für Streuung innerhalb der sp-Bänder bewirkt den Hauptanteil des spezifischen Widerstands die Streuung von sp-Elektronen in d-Zustände (vgl. Wilson, 1936). Die Anwendung dieser Vorstellungen auf die in B4) beschriebenen Zustandsdichtemodelle liefert eine zusätzliche thermische Aktivierung durch die Verbreiterung der Fermifunktion und bei hohen Temperaturen das beobachtete Sättigungsverhalten (vgl. R3, 1973; Bader, Fradin, 1976).

2. Die Sättigungsannahme: A15-Systeme besitzen einen maximalen spezifischen Widerstand, der dem Hochtemperatursättigungswert entspricht. Die einfachste Vorstellung besagt, daß hier sich die mittlere freie Weglänge der Gitterkonstante annähert (Fisk, Webb, 1976). Eine qualitative, mikroskopische Diskussion findet man bei Chakraborty und Allen (1979). Die Matthiessensche Regel ist nicht erfüllt: Der Widerstand bei Raumtemperatur ist unempfindlich auf größere Schwankungen des Restwiderstands (vgl. Tabelle I in Milewitsch et al., 1976).

Von den wenigen bekannten Messungen des Seebeck-Koeffizienten seien die von Sarachik et al. (1963) erwähnt: Man findet in V_3Si , V_3Ga , V_3Sn eine positive Thermokraft mit positivem Temperaturkoeffizienten.

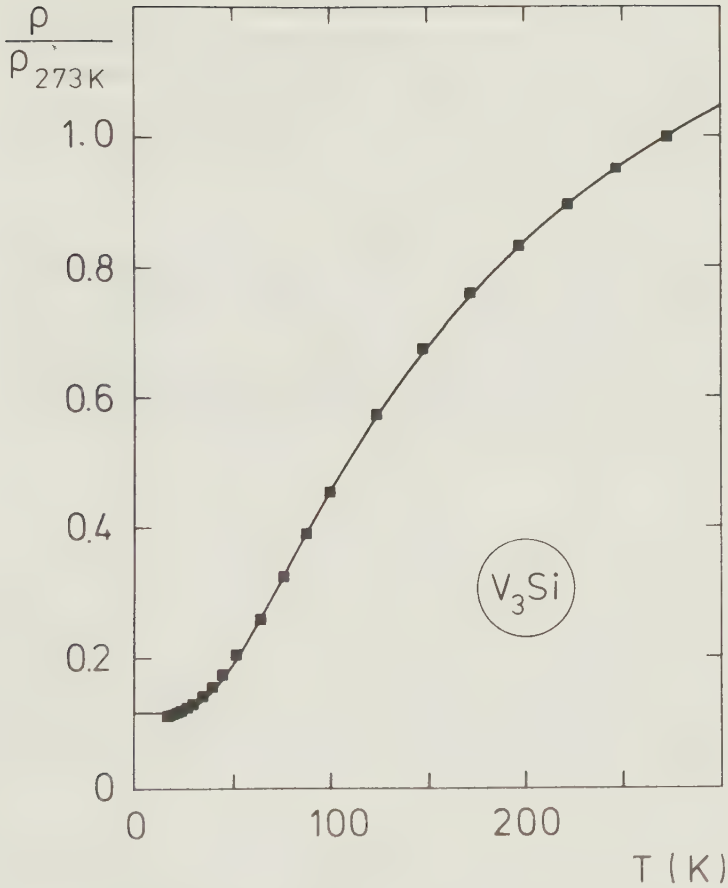


Abb. 7: Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands, normiert auf den Wert bei 273K, für die V_3Si -Probe V34/3 (vgl. Tab. 3). Die durchgezogene Linie wurde durch Ausgleichsrechnung nach der Formel von Woodward und Cody berechnet (vgl. Abschnitt F).

B7) Supraleitungseigenschaften

Sprungtemperaturen und obere kritische Magnetfelder sind in den Übersichtsartikeln von Wiesinger (1976), Roberts (1976) und Foner (1976) zusammengestellt (vgl. die Übersichtsartikel R1-R4, R6 und R7). Von den neueren Arbeiten auf experimentellem Gebiet sind besonders hervorzuheben:

1) Proportionalität zwischen λ und $N(E_F)$ im pseudobinären Mischsystem $V_3Ga_{1-x}Si_x$ (Fradin, Williamson, 1974): Aus den im normalleitenden Zustand gemessenen Daten der ^{51}V -Spin-Gitter-Relaxationsrate und der Kernquadrupolwechselwirkung wird $N_{bs}(E_F)$ (Elektronische "Bandstruktur"-Zustandsdichte bei der Fermienergie E_F) bestimmt und mit Hilfe der McMillan-Gleichung (1) mit dem Elektron-Phonon-Wechselwirkungsparameter verglichen. Man erhält eine universelle funktionale Abhängigkeit des Verhältnisses $\frac{T_C}{\theta_D}$ (θ_D = Debyetemperatur) von $N_{bs}(E_F)$.

2) Tunnelmessungen und Infrarotabsorption an V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge : Erstmals konnten zuverlässige Werte der Energielücke an A15-Supraleitern gewonnen werden (Moore et al., 1979). Der Wert für V_3Si wird durch Infrarotabsorption bestätigt (McKnight et al., 1979). Durch ein verbessertes Auswerteverfahren unter Einbeziehung des Proximityeffekts gestörter Oberflächen konnte erstmals für Nb_3Sn die Inversion der Eliashberggleichungen (vgl. Rowell, 1969) konvergent durchgeführt und das gekoppelte Phononenspektrum $\alpha^2_F(\omega)$ berechnet werden (Wolf et al., 1979); Abb. 6).

3) Durch Messung des oberen kritischen Feldes H_{c2} als Funktion der Temperatur und eine verbesserte Analyse der Daten wurde für V_3Si im Gegensatz zu Nb_3Sn die paramagnetische Beschränkung von H_{c2} nachgewiesen. Aus $\frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_C$ und β_0 wurde γ bestimmt und innerhalb des Homogenitätsbereichs der Verbindung eine Korrelation $\gamma-\beta_0$ erhalten, die den nach Bestrahlung der stöchiometrischen Verbindungen gemessenen (Ghosh et al., 1979, P. Müller et al., 1978, 1979) sehr ähnlich ist (vgl. Abschnitte D2) und G)).

Neben den eindimensionalen Modellen (R3, 1973; Labbé et al., 1967; (vgl. Abschnitt G)), sind nur wenige Ansätze für eine Einbeziehung der stark energieabhängigen elektronischen Zustandsdichte in eine Theorie der supraleitenden Sprungtemperatur von A15-Verbindungen gemacht worden (vgl. Allen, 1978 a)). Gladstone et al. (1969) geben eine (strenge) Formulierung der Eliashberg-Gleichungen mit expliziter Abhängigkeit der Gap- und Renormalisierungsfunktion von den Einteilchenenergien im schmutzigen Grenzfall an. Effekte von Spinfluktuationen werden ebenfalls diskutiert. Die Theorie von Horsch und Rietschel (1977) enthält eine Näherung dieser Gleichungen, die im Labbé-Friedel-Modell analytisch aus den linearisierten Eliashberg-Gleichungen bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt G). Lie und Carbotte (1978) veröffentlichten hierzu ein verbessertes Lösungsverfahren und bestimmten die Funktionalableitung $\frac{\delta T_c}{\delta \alpha^2 F}$ für Nb_3Sn . Zum gegenwärtigen Zeitpunkt erscheint eine ab-initio-Berechnung der Sprungtemperatur von A15's noch kaum möglich.

B8) Atomare Ordnung

Seit dem Pilotexperiment an V_3Au (van Reuth, Poulis, 1967) und dessen Deutung im Rahmen des Labbé-Friedel-Modells durch Labbé und van Reuth (1970) ist die Korrelation zwischen guten Supraleitungseigenschaften und idealer atomarer Ordnung an vielen, meist Übergangsmetall-Übergangsmetall-A15-Verbindungen wiederholt bestätigt worden (vgl. R. Flükiger, 1976, 1978). In den typischen A15-Materialien kann durch Abschreckexperimente nur ein geringer Fehlorderungsgrad erzeugt werden, so daß für größere Abweichungen nur Stöchiometrie- oder Bestrahlungsdefekte in Frage kommen. Ein umfangreicher Parametersatz T_c, γ, χ (T), $H_{c2}, S(T) = f(S)$ (S: Bragg-Williams-Fernordnungsparameter, vgl. Abschnitt I)) wurde bisher nur für V_3Ga angegeben (Flükiger et al., 1976, 1978, 1979, 1979 a; Junod et al., 1976; vgl. Abb. 8 und 9).

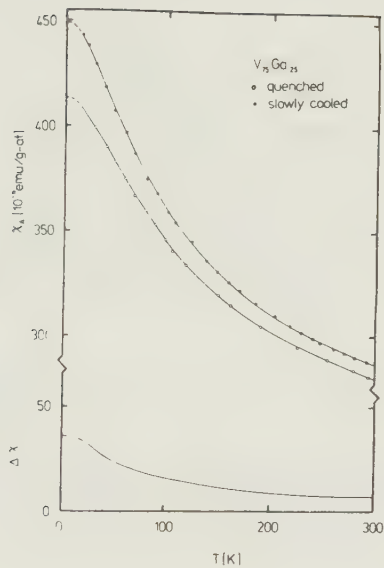


Abb. 8: $\chi(T)$ für geordnetes ($T_C=14.7K$, obere Kurve) und abgeschrecktes ($T_C=13.5K$, untere Kurve) V_3Ga . Die Differenzkurve ist in der unteren Bildhälfte eingezeichnet (aus Junod et al., 1976).

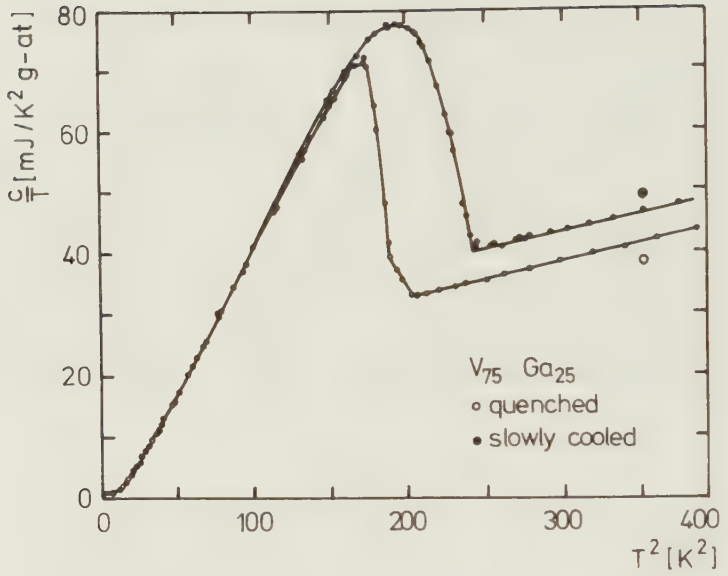


Abb.9: C/T (C : Wärmekapazität) als Funktion von T^2 für die beiden V_3Ga -Proben aus Abb.8. Man erkennt deutlich die Abnahme von (aus Junod et al., 1976)

B9) Bestrahlungsexperimente - Universalität der Defekte in A15-Verbindungen?

Die starke T_c -Abnahme "typischer" A15-Verbindungen nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen wurde nach ihrer Entdeckung (Bett, 1974; Sweedler et al., 1974) in vielen weiteren Bestrahlungsexperimenten mit Neutronen (Sweedler et al., 1978, Karkin et al., 1976, Couch et al., 1978); Elektronen (Gurvitch et al., 1977), α -Teilchen (Poate et al., 1976; Wiesmann et al.; Linker, O. Meyer, 1980), Schwerionen (Besslein et al., 1975, G. Ischenko et al., 1978; P. Müller et al., 1978, 1979) und Spaltfragmenten (Brown et al., 1978; Voronova et al., 1978) bestätigt.

Neben der T_c -, H_{c2} - und j_c -Abnahme seien folgende wichtige Ergebnisse hervorgehoben:

1. Restwiderstand und Gitterparameter nehmen bei Bestrahlung stark zu.
 2. Bei genügend großer Dosis werden (endliche) Sättigungswerte von T_c und ρ_0 erreicht.
 3. Die Fehler im Kristallgitter lassen sich durch Platztauschdefekte, statische Verlagerungen und inhomogene Verteilung stark gestörter Bereiche deuten.
 4. Nimmt man Platztauschdefekte als bestimmende Fehlordnung an, so erhält man ähnliche Korrelationen mit S wie die schon erwähnte thermische oder chemische Fehlordnung (vgl. Abschnitt B8)).
 5. Korrelationen wie $T_c - S_0$, $T_c - \gamma$, $\gamma - S_0$ etc. sind weitgehend projektilunabhängig und stimmen i.a. recht gut mit den von pseudobinären Legierungssystemen oder durch chemische oder thermische Fehlordnung erhaltenen überein.
- Analog zu V_3Ga nach thermischer und chemischer Fehlordnung existieren für einen V_3Si -Einkristall nach Neutronenbestrahlung an mindestens 3 Dosispunkten Messungen der Wärmekapazität, von S_0 und $S(T)$ (Viswanathan, Caton, 1978); der Schallgeschwindigkeit, von $\chi(T)$ und $\frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_c$

(Guha et al., 1978) und der Neutronenbeugung und von Phononendispersionskurven (Cox, Tarvin, 1978).

Ähnlich wie bei den Abschreck- bzw. Stöchiometriedefekten (s. Abschnitt B8) wird die Abnahme von T_C von 17K auf 6.8K u.a. von folgenden Effekten begleitet:

- χ sinkt von 64.7 auf $21.2 \frac{\text{mJ}}{\text{molK}^2}$.
- ρ_0 steigt um $\approx 90 \mu\Omega\text{cm}$.
- $\chi(T)$ nimmt im gesamten Temperaturbereich ab; der Verlauf von $\chi(T)$ wird deutlich flacher (Abb. 10a).
- Die Anomalien in den Schallgeschwindigkeiten und den Phononendispersionskurven verschwinden (vgl. Abb. 10b).
- Der Fernordnungsparameter nimmt ab.
- $\frac{dH_C2}{dT} / T=T_C$ steigt von 20.5 auf $27.6 \frac{\text{kOe}}{\text{K}}$.

Diese Ergebnisse werden z. T. in vielen anderen Bestrahlungsexperimenten bestätigt. Sprungtemperaturen, H_{C2} , $\frac{dH_C2}{dT} / T=T_C$, Transporteigenschaften und Gitterparameter von Nb_3Sn , Nb_3Ge , Nb_3Al und V_3Si bei den Erlanger Bestrahlungsexperimenten mit Schwerionen folgen ebenfalls diesem allgemeinen Trend (Besslein et al., 1975; Besslein, G. Ischenko, 1976; G. Ischenko et al., 1977, 1977a, 1978; P. Müller et al., 1978, 1979, Lehmann et al., 1980; Söldner, 1980).

Die Bestätigung dieser Vorstellungen durch Vergleich mit anderen Bestrahlungsexperimenten bzw. Ergebnissen an thermisch oder chemisch fehlgeordneten Materialien wird demnach ein Schwerpunkt dieser Arbeit sein. Darüber hinaus soll versucht werden, die gerade wegen der Fülle der vorliegenden Daten sehr ausgeprägt erkennbaren Trends der Supraleitungseigenschaften und der Transportphänomene im normalleitenden Zustand als Folge der Fehlordnung dieser wohl bekanntesten A15-Verbindungen (V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge) auszunutzen, um gegebenenfalls Entscheidungen zwischen vorgeschlagenen Modellen der A15-Eigenschaften treffen zu können.

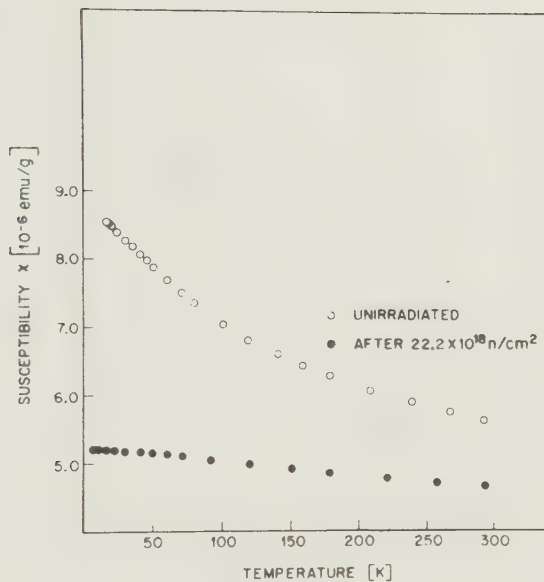


Abb. 10a: $\chi(T)$ für einen ungeschädigten bzw. mit Neutronen bestrahlten V_3Si -Einkristall. Die Sprungtemperatur der bestrahlten Probe betrug 6.8K (vgl. Abb. 8; aus Guha et al., 1978).

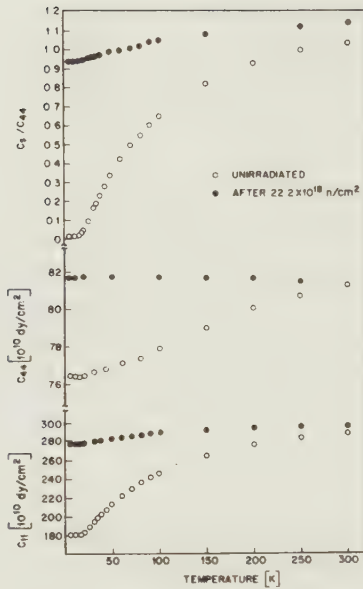


Abb. 10b: Normierte Schallgeschwindigkeit c_s/c_{44} (oberer Bildteil) und Elastizitätsmoduln c_{44} (Bildmitte) und c_{11} (unterer Bildteil) eines V_3Si -Einkristalls als Funktion der Temperatur; offene Symbole: ungeschädigte Probe; geschlossene Symbole: neutronenbestrahlte Probe. Man sieht deutlich, daß die Anomalie im Temperaturverlauf verschwindet (vgl. Abb. 4; aus Guha et al., 1978).

C) Experimente

1) Rückstreu- und Rückstoßanalysen

Die elastische Streuung mit hochenergetischen geladenen Teilchen zur Untersuchung von Festkörpern hat im Laufe der letzten 25 Jahre eine breite Anwendungsbasis gefunden. Die konventionelle Rückstreu-spektroskopie mit 1-2 MeV p,d oder $^4\text{He}^+$ (Chu et al., 1973) wurde durch die Kombination von Protonen (5-8 MeV) und Schwerionen wie ^{12}C , ^{16}O , ^{32}S von 1-2 MeV/Nukleon erweitert und auf die Analyse leichter Elemente oder tiefliegender Grenzflächen und insbesondere auf Fragestellungen hoher Massen- und Tiefenauflösung angewandt (P. Müller, G. Ischenko, 1976; P. Müller, 1974, 1978a). Zusätzlich erlaubt die Spektroskopie leichter Rückstoßteilchen bei Schwerionenbeschuß hohe Tiefenauflösung und große Nachweisempfindlichkeit vor allem für Wasserstoff im Oberflächenbereich (P. Müller et al., 1978a, Brückner 1979, Nölscher 1980). Methode und Auswerteverfahren werden in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben (P. Müller et al., 1974, 1975, 1976, 1976a, 1978a, b; Gabler, 1976; Szymczak, 1977, Brückner 1979, Nölscher 1980). Einige Anwendungen auf Probleme der Al₅-Verbindungen im Rahmen dieser Arbeit werden im folgenden kurz vorgestellt. Die Analysen wurden in einer Standard-Streukammer (60 cm Ø) am Erlanger Tandembeschleuniger durchgeführt.

Abb. 11 zeigt simultan aufgenommene Rückstreu- und Rückstoßspektren (Projektil: ^{32}S , 30 MeV) einer Nb₃Sn-Probe aus der bei den Bestrahlungsexperimenten verwendeten Probenserie (vgl. Adrian et al., 1978). Das Prinzip des Meßaufbaus wird in den eingefügten Zeichnungen verdeutlicht. Das Rückstreu-spektrum einer stöchiometrischen, durch Cosputtering hergestellten Nb₃Ge-Schicht aufgenommen mit 16 MeV ^{16}O -Ionen zeigt Abb. 12 (vgl. # 25 in Tabelle 1 im nächsten Abschnitt). Die Bildung von Nb₃Sn durch Diffusion wird in Abb. 13 demonstriert. Die beiden Spektren wurden vor und nach dem Tempern (2h bei 900°C im Vakuum) einer auf Nb-Folie aufgedampften Sn-Schicht aufgenommen. Ein Teil der Sn-Schicht ist während des Diffusionsprozesses verdampft. Die Nb₃Sn-Schicht ($d \approx 1800\text{Å}$) hatte eine Sprungtemperatur von 17.9K.

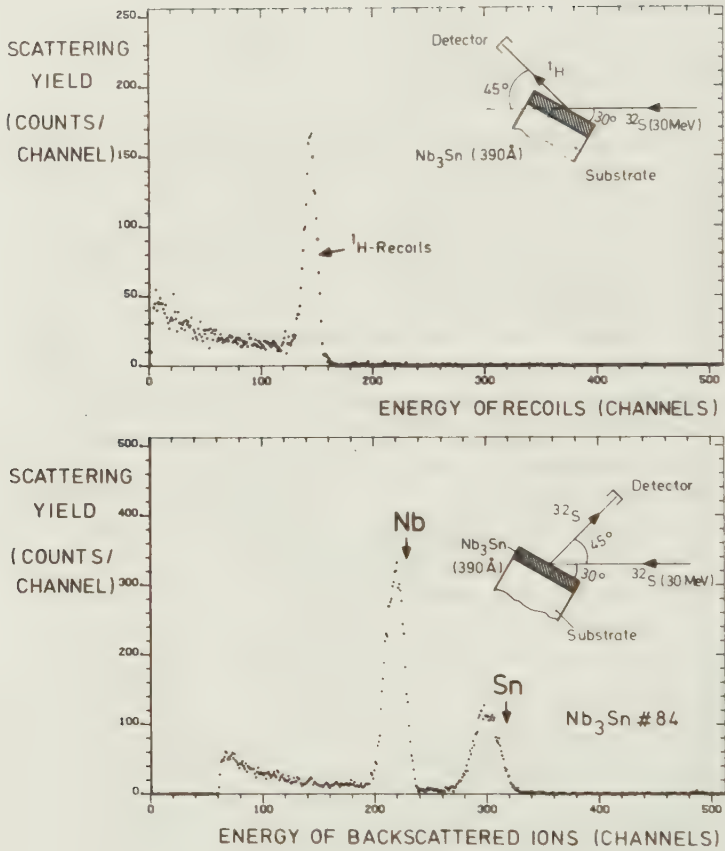


Abb. 11: Rückstreu- und Rückstroßspektrum einer durch Diffusion hergestellten Nb_3Sn -Schicht ($d \approx 390 \text{ \AA}$) auf Al_2O_3 -Substrat.

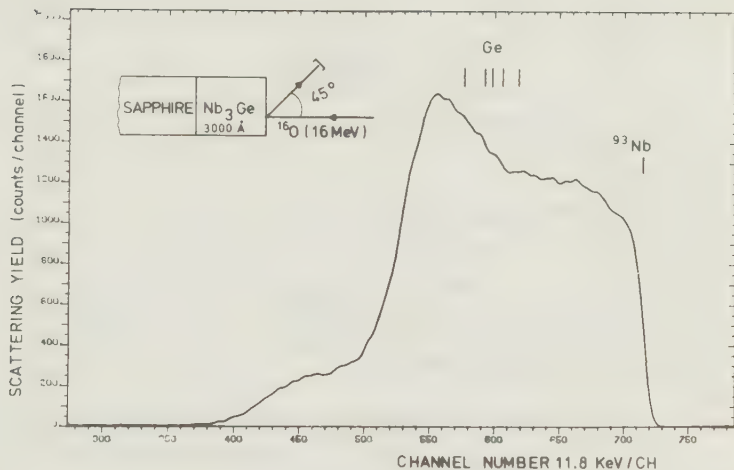


Abb. 12: Ausschnitt aus einem ^{16}O -Rückstreupektrum einer Nb_3Ge -Schicht auf Saphirsubstrat. Die berechneten Linienlagen für die Streuung an den stabilen Ge-Isotopen sind eingezeichnet.

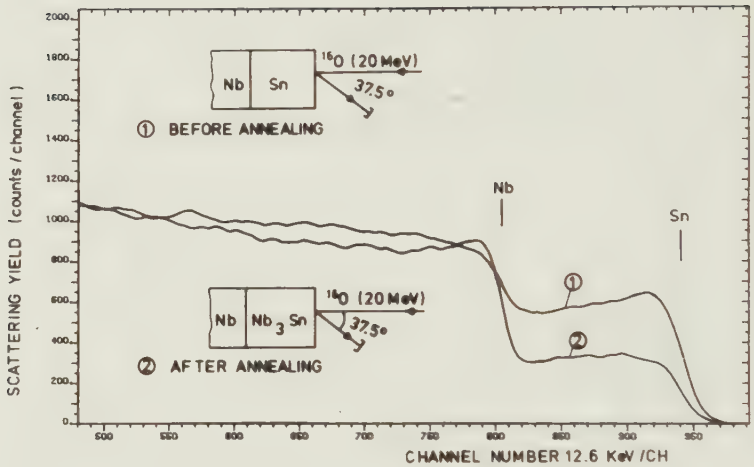


Abb. 13: Reaktion von Nb und Sn zu Nb_3Sn durch Diffusion; die Spektren wurden im niederenergetischen Bereich auf gleiche Höhe normiert.

Kompliziertere Spektren mit teilweise überlappenden Peaks konnten mit Hilfe eines Iterationsverfahrens aus einer gegebenen Konzentrations-Tiefe-Matrix berechnet werden (P. Müller et al., 1978a). Dazu unterteilt man die (massive) Probe in dünne Schichten mit jeweils konstanter Konzentration der Bestandteile. Für jede dieser Schichten kann nun mit Hilfe des Rutherfordstreuquerschnitts und des spezifischen Energieverlustes fortschreitend von der Oberfläche her die Energie und Zahl der Projektile, die vor und nach dem Streueignis in der Schicht n die vorangehenden $n-1$ durchlaufen haben, berechnen (Ziegler et al., 1976). Wegen der geringen Energieabhängigkeit des Energieverlustes von Schwerionen im verwendeten Energieintervall (1-2 MeV/Nukleon; vgl. Northcliffe, Schilling, 1970), konnte hierfür eine einfache Polynomapproximation der tabellierten Daten herangezogen werden (Gabler, 1976). Die Spektren konnten nach der Messung auf dem zur Datenaufnahme benützten Prozeßrechner PDP11/40, mit Hilfe des Programms CAONB berechnet werden (P. Müller et al., 1978a). Die Abb. 14-16 zeigen die Anwendung dieses Verfahrens auf eine Nb/Nb₃Sn-Testprobe, die zusammen mit einem Nb₃Sn-Hohlraumresonator hergestellt worden war (vgl. Hillenbrand et al., 1977). Die Startwerte für die Berechnung der Spektren in Abb. 14 und 15 wurden mit einem Entfaltungsverfahren aus den Meßdaten entnommen (Gabler, 1976).

Der elastische Wirkungsquerschnitt für die Streuung von Protonen an leichten Substanzen besitzt bei Energien oberhalb des Coulombwalls mehrere zum empfindlichen Nachweis von Probenverunreinigungen gut verwendbare Resonanzen (P. Müller, 1974; P. Müller, G. Ischenko, 1976). Während der Reaktion von Nb und Sn bei $\approx 1100^\circ\text{C}$ im Quarzglasrohr wird Si aus der Wand des Reaktionsgefäßes in die entstehende Nb₃Sn-Schicht eingebaut. Das Rückstreupektrum (Abb. 17) wurde mit 7.25 MeV p aufgenommen. Wegen des relativ hohen Wirkungsquerschnitts für ^{28}Si (p,p) ^{28}Si konnte - homogene Verteilung des Si in Nb₃Sn vorausgesetzt - ein Konzentrationsverhältnis $\frac{N(\text{Si})}{N(\text{Nb}_3\text{Sn})}$ von $2.2 \cdot 10^{-3}$ ohne Schwierigkeit nachgewiesen werden.

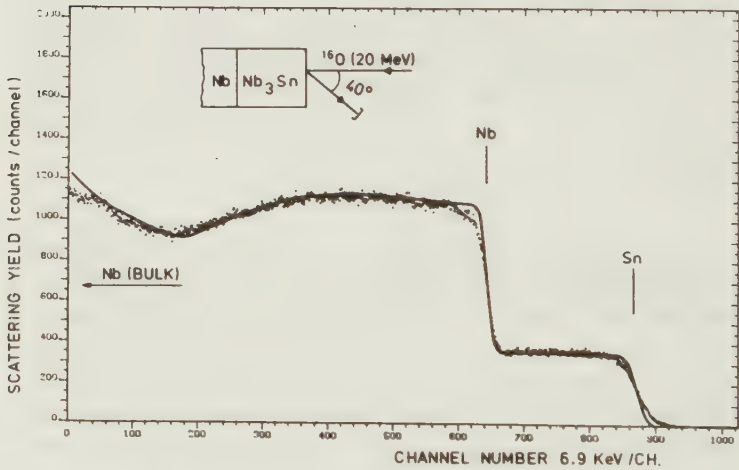
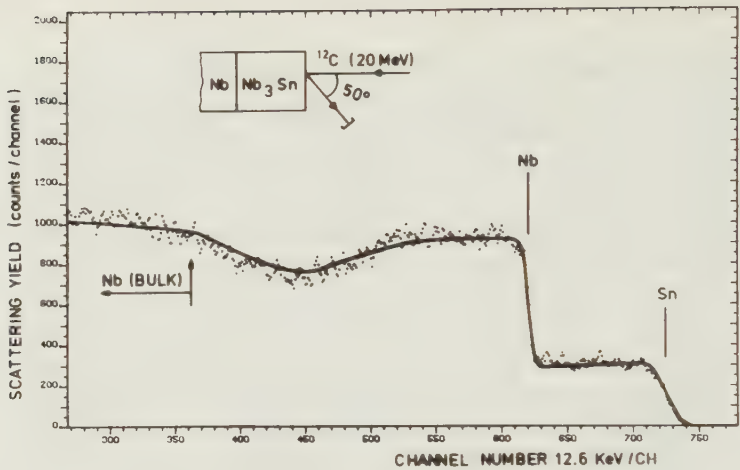


Abb. 14: (oben), Abb. 15: (unten): Vergleich zwischen Messung (Punkte) und Berechnung (durchgezogene Linien) von Rückstreuenspektren einer Nb_3Sn -Diffusionsschicht auf Nb aufgenommen mit ^{12}C und ^{16}O -Ionen unter verschiedenen Streuwinkeln.

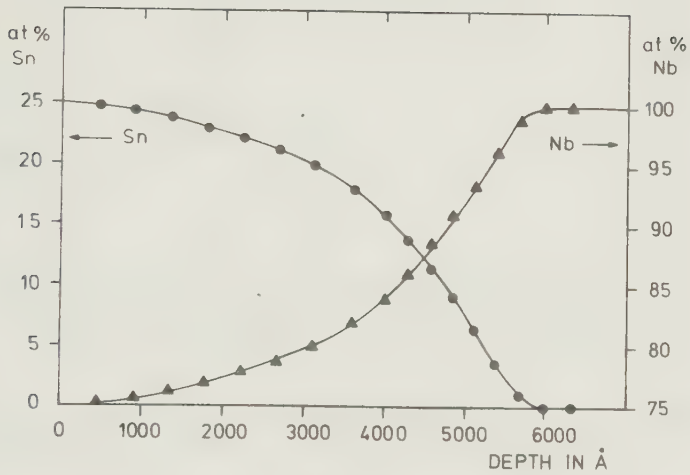


Abb. 16: Konzentrations-Tiefe-Diagramm der Eingabedaten für die Berechnungen der Abb. 13 und 14.

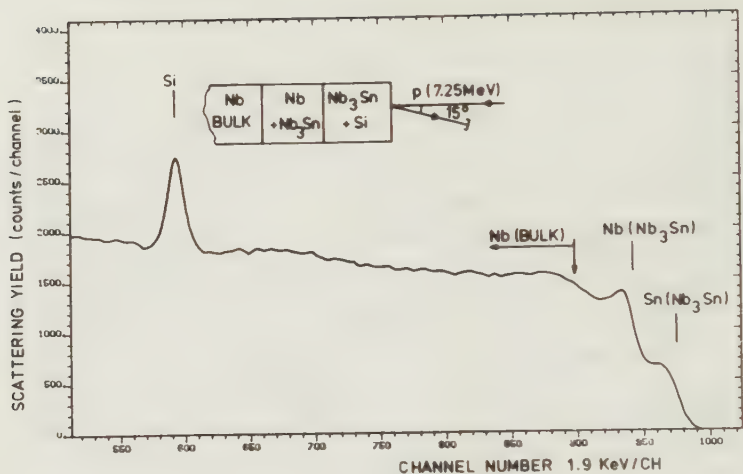


Abb. 17: p (7.25 MeV)-Rückstreuungsspektrum einer mit Si verunreinigten Nb_3Sn -Diffusionsschicht.

Die meisten bei den Bestrahlungsexperimenten verwendeten Proben wurden auf der Rückseite des Keramiksubstrats mit Cr, Cu und Au bedampft und auf dem Probenkopf des Bestrahlungskryostaten festgelötet, um einen guten thermischen Kontakt zu ermöglichen. Cr dient dabei als Haftschicht auf der Keramik. Die Cu-Zwischenschicht dient zur Fixierung der Goldauflage. Während des Bedampfungsprozesses wird das Substrat durch die Verdampfungsquelle auf $\approx 150^\circ\text{C}$ aufgeheizt und die Reaktion von Au mit Cu ermöglicht. (Abb. 18). Die Zusammensetzung an der Grenzfläche ist Cu_3Au .

Rückstreuung mit Schwerionen ist wegen der besseren Massentrennung bei höheren Massen im Vergleich zur Untersuchung mit $^4\text{He}^+$ sehr gut zur Analyse intermetallischer Verbindungen geeignet (vgl. Poate et al., 1976, P. Müller et al., 1978, 1978a). Durch Spektroskopie der Rückstoßteilchen unter Vorwärtswinkeln kann gleichzeitig der Wasserstoffgehalt dieser Schichten gemessen werden (V. Brückner, 1979a, P. Müller, 1978b).

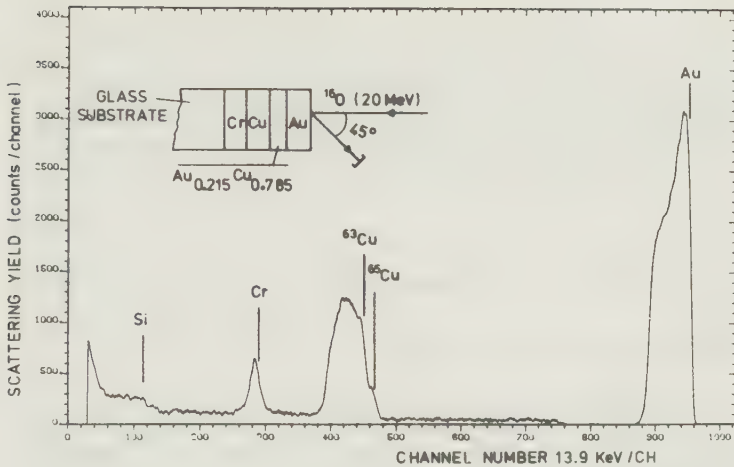


Abb. 18: Rückstreupektrum einer CrCuAu-Kontaktschicht auf Glassubstrat.

2. Materialien und Probencharakterisierung

Nb₃Ge:

Ein Teil der verwendeten Proben wurde von H.F. Braun (Institut für Angewandte Physik, Universität Gießen) durch DC-Cosputtering eines aus Nb und Ge zusammengesetzten Targets auf geheizte Saphirsubstrate hergestellt. Die Charakterisierung der Proben durch Röntgendiffraktometrie, Elektronenstrahlmikroanalyse, Scanningelektronenmikroskopie von Bruchflächen und Messungen der Winkelabhängigkeit von H_{c2} und j_c wurden bereits ausführlich beschrieben (Braun, Saur, 1978). Rückstreu-spektroskopie mit 16 MeV ^{16}O ergab im Rahmen des Meßfehlers stöchiometrische Zusammensetzung (vgl. Abschnitt C1)). Der Rest der Proben wurde durch gleichzeitiges Verdampfen der Elemente aus der Elektronenstrahlkanone auf heiße Al_2O_3 -Keramiksubstrate im Institut für Angewandte Kernphysik der KfK Karlsruhe hergestellt. Zusammensetzung und Sauerstoffgehalt wurden mit $^4\text{He}^+$ -Rückstreuung und Deuteronenkernreaktionen überprüft (Haase et al., 1977, 1978). Gitterkonstanten wurden mit einer Dünnschicht-

kamera mit Seemann-Bohlin-Geometrie gemessen (Haase et al., 1978). In Tabelle 1 sind Probendaten, Herstellungsprozedur und Meßgrößen zusammengestellt. Die Breite des resistiven Phasenübergangs, gemessen zwischen 90% und 10% des normalleitenden Widerstands betrug 1 - 1.5K.

Nb₃Sn

Drei unterschiedliche Herstellungsprozesse sind zu unterscheiden (vgl. Tabelle 2):

1. Festkörperdiffusion (# 16, # 18)

Die Proben stammen von einer kupferstabilisierten, kommerziell erhältlichen Folie und wurden von J. Bieger (1977) präpariert. ¹¹⁹Sn-Mößbauer-effektmessungen ergaben ein Einlinienspektrum (Glass 1978). Abb. 19 enthält ein Röntgendiffraktometerspektrum dieser Probensorte.

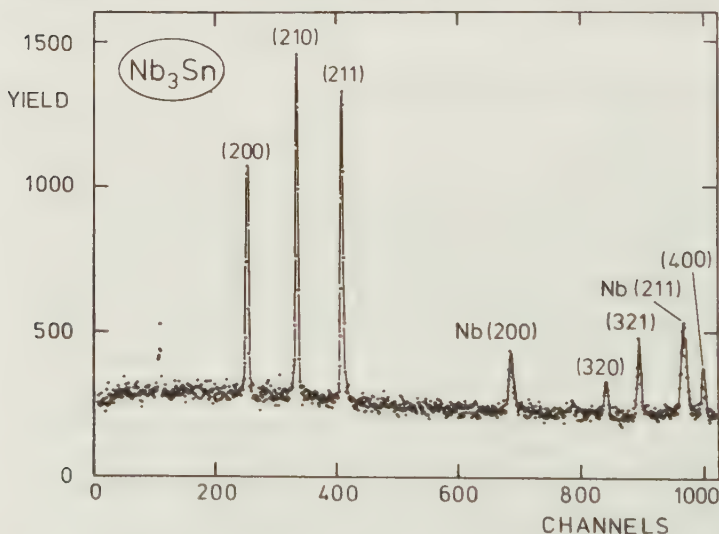


Abb. 19: Diffraktometerspektrum einer 4 µm dicken Nb₃Sn-Schicht auf Nb-Träger ($a_0 = 5.286 \text{ \AA}$, CuK α -Strahlung ; Bragg-Brentano-Geometrie; $22^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$).

2. Reaktion aufgedampfter Nb-Filme in Sn-Dampf (# 76, # 79, # 86)

Diese Proben wurden ebenfalls von H.F. Braun (1978a) zur Verfügung gestellt. Das Herstellungsverfahren wird von Schawer (1973) und Nölscher (1980) näher beschrieben. Probendicke, Zusammensetzung und Wasserstoffgehalt wurden durch Rückstreu- und Rückstoßspektroskopie mit 30 MeV ^{32}S bestimmt (Brückner 1979, P. Müller et al., 1978b) (vgl. Abschnitt C1)).

3. Gasphasenbänder (# 2, # 11)

Die Proben wurden im Forschungslabor Erlangen der Fa. Siemens AG durch CVD hergestellt und von B. Besslein (1976) präpariert. Rückstreuung mit 25 MeV ^{16}O (P. Müller, G. Ischenko, 1976) und 7.25 MeV p (Tschedano, 1976) ergab stöchiometrische Zusammensetzung, eine Dicke der Nb_3Sn -Schicht von $\approx 5\mu\text{m}$ und eine breite Übergangszone der Konzentration an der Grenzfläche zwischen Supraleiter und Hastelloysubstrat. Tabelle 2 enthält eine Liste der Probendaten.

V_3Si

Die Schichten wurden durch HF-Sputtering eines V_3Si -Targets auf Saphirsubstrat präpariert und sind sehr wahrscheinlich epitaktisch auf das Substrat aufgewachsen (O. Meyer, Smithey, 1978; Linker, O. Meyer, 1980, O. Mayer 1978). Tabelle 3 enthält wieder Probendaten und eine Liste der Meßgrößen.

Bis auf die großflächigeren Nb_3Ge -Proben zur Röntgenanalyse (bestrahlte Fläche ca. $3 \times 15 \text{ mm}^2$) waren die ursprünglichen, vollständig mit der A15-Schicht bedeckten Substrate senkrecht zum möglichen Konzentrationsgradienten in ca. $3 \times 5 \text{ mm}^2$ große Stücke zersägt worden. Die endgültige Vierpolgeometrie ($5 \times 0.2 \text{ mm}^2$; Abstand der Spannungssonden: 3,5mm) wurde in einem photolithographischen Verfahren durch Ätzen in HF/HNO_3 hergestellt. Die Zuführungsdrähte wurden mit In angelötet. Nach dem Vergolden der Substratrückseite wurden die Proben mit einem bei $\approx 40^\circ\text{C}$ schmelzenden Lot auf dem Probenkopf des Bestrahlungskryostaten festgelötet (vgl. Abschnitt C1)).

Probe #	T _c (K)	RRR	d(A°)	Herstellung	Bestrahlung	Meßgrößen
82	20.70	1.72	1100	Cosputtering von Nb und Ge auf ge- heiztes Saphir- substrat	¹⁶ O (12.5 MeV) T _{Irr} ≈ 30K	T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T)
25	19.60	1.54	3000		³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 30K	T _c , S ₀ , $\frac{dHc^2}{dT} / T = T_c$ f(θt, T _A); S
22	21.55	1.64	8300		³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 30K	T _c , S ₀ , $\frac{dHc^2}{dT} / T = T_c$ f(θt, T _A); S
245,3II	20.67	1.91	6200		³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 300K	T _c , RRR = f(θt)
245,3IV	20.52	1.79			³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 300K	T _c , RRR = f(θt)
245,3IV*	19.02	1.39		³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 300K	T _c , RRR = f(θt)	
115/II,1	19.26	1.50	2500	Coevapo- ration von Nb und Ge auf ge- heiztes Al ₂ O ₃ -Sub- strat	³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 30K	T _c , S ₀ , $\frac{dHc^2}{dT} / T = T_c$ = f(θt, T _A); S(T)
115/II,2	17.52	1.31	"			T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
134/I,1	15.37	1.36	2000			T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
115/II,3	18.54	1.60	2500			T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
115/II,4	18.46	1.60	"			T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
134/I,2	14.64	1.32	2000			T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
134/I,3	15.02	1.33				T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
134/II,1	18.91	1.54				T _c , S ₀ = f(θt, T _A); S(T), a ₀
114/I	19.46	1.74	1500		³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 300K	T _c , RRR = f (θt)
114/II	19.06	1.53	"		³² S (20 MeV) T _{Irr} ≈ 300K	T _c , RRR = f (θt)

Tabelle 1: Probendaten und Übersicht über die Experimente an Nb_3Ge . Die mit * bezeichnete Probe war bereits vorher bestrahlt worden. Die Probennummern stimmen mit denen der Hersteller überein. Die Teilstücke der ursprünglichen Substrate werden mit einem weiteren Index durchnummeriert. Wo keine Verwechslung entstehen kann, sind Indizes in den Bildbeschreibungen manchmal weggelassen. RRR: Restwiderstandsverhältnis $\frac{S_{273\text{K}}}{S_{24\text{K}}}$; d: Probendicke, T_{Irr} : Bestrahlungstemperatur, T_A : Haltezeittemperatur des isochronen Temperoprogramms.

Probe #	T_c (K)	T_p (mk)	RRR	d (Å)	Herstellung	Bestrahlung	Meßgrößen
16	17.77	100	-	40000	Diffusion; auf Nb-Folie	^{32}S (30 MeV) $T_{\text{Irr}} \lesssim 30\text{K}$	$T_c = f(\vartheta t, T_A)$, a_o
18	17.81	41	-				
76	17.76	180	3.0	1200	Diffusion in aufgedampfte Nb-Filme auf Al_2O_3 -Sub- strat	^{32}S (20.3 MeV) $T_{\text{Irr}} \lesssim 30\text{K}$	$T_c, S_o =$ $f(\vartheta t, T_A)$; $S(T), a_o$
79	17.61	470	2.96	530			
86	17.38	430	3.2	500			
2	15.88	500	-	50000	CVD auf Hastelloy- substrat	^{16}O (25 MeV) $T_{\text{Irr}} \lesssim 30\text{K}$	$T_c = f(\vartheta t, T_A)$
11	16.37	500	-				

Tabelle 2: Probendaten und Übersicht über die Experimente an Nb_3Sn . Die Proben 2 und 11 waren bereits bestrahlt (Besslein 1976) und hatten Ausgangswerte von $T_c = 7.34\text{K}$ (#2) und $T_c = 9.38\text{K}$ (#11).

Probe #	T_c (K)	T_p (mk)	RRR	Herstellung	Bestrahlung	Meßgrößen
V34/1	15.01	440	6.03	Sputtering eines V_3Si - Targets auf geheiztes Saphirsub- strat	^{32}S (20 MeV) $T_{\text{Irr}} \lesssim 30\text{K}$	$T_c, S_o, \frac{dHc^2}{dT} / T = T_c$ $= f(\vartheta t, T_A)$; $S(T)$
V35/1	14.36	380	2.79			
V34/2	15.43	210	8.73			
V34/3	15.45	200	8.98			
V35/2	14.60	290	2.86			
V35/3	14.80	360	3.1			

Tabelle 3: Probendaten und Übersicht über die Experimente an V_3Si , die Probendicke beträgt $\approx 2000 \text{ Å}$.

3) Meß- und Auswerteverfahren, Fehlerbetrachtung

Sprungtemperatur T_C , Breite des resistiven Phasenübergangs T_φ ,

Restwiderstand ϱ_0 , Widerstands-Temperaturcharakteristik $\varrho(T)$

Aufbau und Meßmethode zur T_C - und ϱ_0 -Bestimmung (Gleichstrom-Vierleiter-Verfahren) wurden bereits ausführlich in den Arbeiten von S. Klaumünzer (1978) und H. Neumüller (1978) beschrieben. Die Stromdichten des Meßstroms betrugen zwischen 10 und 100 A/cm². Als Temperaturfühler wurden alternativ verwendet:

-Kalibrierter Ge-Widerstand (Fa. Cryocal Inc.) und im Nullfeld geeichter Allen-Bradley Kohlewiderstand (Nominalwert 100 Ohm) zur Messung im Magnetfeld

-Kohle-Glaswiderstand, Typ CGR1-1000 (Fa. Cryophysics, Darmstadt; Nominalwert bei 4.2K $\approx 1000\Omega$)

Pt 100-Drahtwiderstand zur Messung von Temperaturen oberhalb 100K.

Der Meßfehler für T_C bewegte sich je nach Steigung des Fühlers zwischen 20mk bei 20K und 2mk bei 4K. Die resistive Phasenbreite T_φ wurde zwischen 10% und 90% des normalleitenden Widerstands bestimmt. Abb. 20 soll zur Demonstration der Meßgenauigkeit bei der $\varrho(T)$ -Messung dienen. Absolutwerte des spezifischen Widerstandes ϱ sind z.B. wegen der Unebenheiten insbesondere keramischer Substrate nur sehr ungenau zu bestimmen. Aus der durch Rückstreuospektroskopie bestimmten Dicke und der im Auflichtmikroskop gemessenen Länge und Breite der Proben erhält man ϱ auf höchstens 10%-20% genau (vgl. Testardi et al., 1975). Da aber die Matthiessensche Regel für A15-Verbindungen i.a. nicht gilt, ist ϱ bei Raumtemperatur nahezu unabhängig selbst von größeren Änderungen von ϱ_0 (vgl. Williamson, Milewits, 1976; Testardi et al., 1977a). Normierung der Widerstände auf den Wert der ungeschädigten Proben bei 273K liefert auch bei sehr unterschiedlichen Proben gute Übereinstimmung. Absolutwerte von ϱ wurden daraus mit Hilfe gut bestätigter Literaturwerte berechnet: (V_3Si : $\varrho_{273K} = 70\mu\Omega\text{cm}$, Nb_3Sn : $\varrho_{273K} = 80\mu\Omega\text{cm}$,

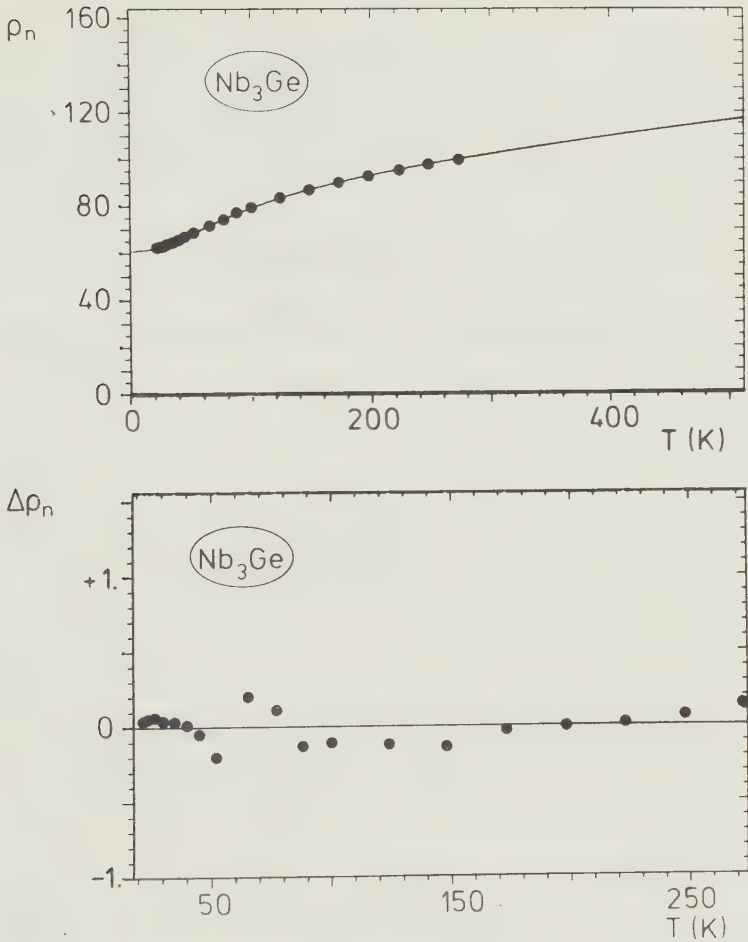


Abb. 20: Auf den Wert bei 273K normierter Widerstand einer unbestrahlten Nb_3Ge -Probe als Funktion der Temperatur. Die durchgezogene Kurve ist ein Fit nach der Formel von Woodward und Cody (1964) (obere Bildhälfte). Die Differenzkurve (unterer Bildteil) zeigt in den gleichen Einheiten eine maximale Abweichung von 0.3% an der "Nahtstelle" zwischen Pt- und Tieftemperaturmeßfühler.

Nb_3Ge : $\rho_{273\text{K}} = 90\text{--}95\mu\Omega\text{cm}$) (Williamson, Milewits, 1976; Testardi et al., 1977; Webb, 1979). Der Wert für Nb_3Sn : $\rho_{273\text{K}} = 80\mu\Omega\text{cm}$ wurde sogar für Dünnschichten auf polierten Saphirsubstraten angegeben. (Orlando et al., 1979; Nölscher, 1980). Dieses Verfahren liefert ρ mit einer Absolutgenauigkeit von etwa 5%.

Steigung des oberen kritischen Magnetfeldes H_{c2} bei T_c

$\frac{dH_{c2}}{dT}/T_c$ wurde alternativ mit drei verschiedenen Verfahren bestimmt:

1. T_c -Messung bei konstantem Magnetfeld. (# 245/3III, IV, # 22)
2. "Dynamische Messung" (# 115/II,1; # 115/II,2; # 134/I; alle Nb_3Sn - und V_3Si -Proben). Die Temperatur bei abklingendem Magnetfeld wurde so geregelt, daß der Probenwiderstand stets 50% seines normalleitenden Wertes betrug (Abb. 21). Die Abweichung des Temperaturregelgeräts vom Sollwert wurde dabei zusammen mit der Hallspannung mit Hilfe eines Zweikanal-x/t-Schreibers kontrolliert. Abb. 21 zeigt ein Prinzipschema des Verfahrens.

3. Variation des Magnetfeldes bei konstanter Temperatur: Dieses Verfahren wurde wegen der Verbreiterung der resistiven Phasenübergänge mancher Proben mehrmals zur Kontrolle der Wohldefiniertheit der "Phasengrenze" angewandt. Abb. 23 enthält die Meßkurven einer hochbestrahlten Probe.

Der relative Meßfehler von $\frac{dH_{c2}}{dT}/T_c$ bestimmt aus der linearen Ausgleichsrechnung der $H_{c2}(T)$ -Kurven betrug in den meisten Fällen weniger als 5%. Der Absolutfehler ist allerdings sehr schwierig abzuschätzen:

1. Bei Proben mit relativ hoher Sprungtemperatur verbreitern sich die Phasenübergänge z.T. stark (vgl. Orlando et al., 1979). Die Unterschiede in $\frac{dH_{c2}}{dT}/T_c$ bestimmt aus 10% und 90% des resistiven Phasenübergangs können etwa 20% betragen (vgl. Nölscher, 1980).

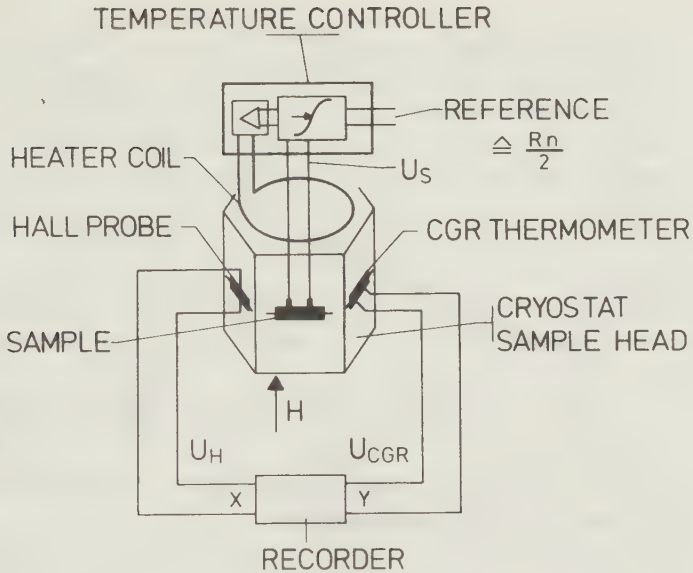


Abb. 21: Funktionsprinzip der kontinuierlichen $H_{C2}(T)$ -Messung. Der Sechskant-Probenkopf ist zur Veranschaulichung der Geometrie mit eingezeichnet. Die Hallsonde ist ein InSb-Tieftemperaturtyp (RHY 17, Siemens AG). Aus der Schreiberkurve kann $H_{C2}(T)$ entnommen werden.

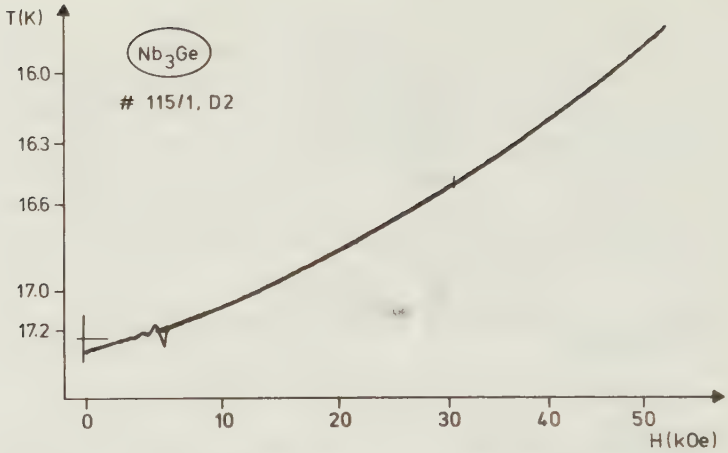


Abb. 22: Temperatur des Mittelpunkts des resistiven Phasenübergangs als Funktion des äußeren Magnetfelds

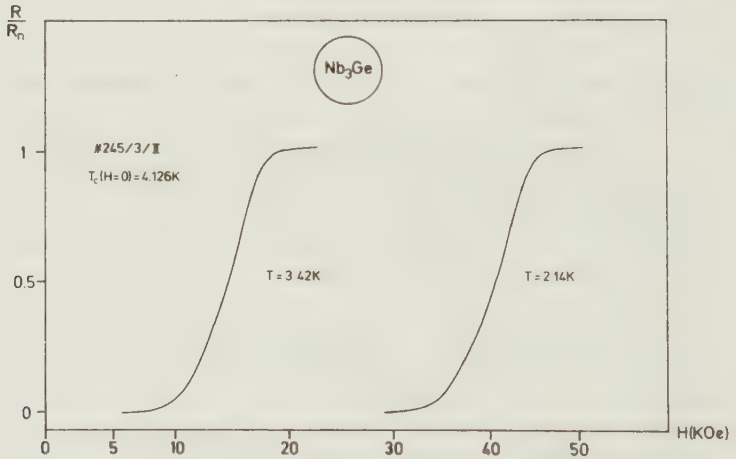


Abb. 23: Resistive Magnetfeldübergänge einer hochbestrahlten Nb_3Ge -Probe. Der Probenwiderstand ist auf den normalleitenden Wert normiert.

2. H_{c2} muß, durch die Geometrie der Tieftemperaturbestrahlungsanlage bedingt, im Magnetfeld parallel zur Probenoberfläche gemessen werden. Dadurch wird in einem (homogenen) Supraleiter in einer dünnen Schicht von der Dicke der Eindringtiefe noch Supraleitung bis zu einem Feld $H_{c3} = 1.69 H_{c2}$ ermöglicht (Saint-James et al., 1969). Dieses zweite Argument scheint jedoch aus mehreren Gründen auf die hier vorliegenden Proben nicht anwendbar zu sein:

1. Nichtideale Oberflächenschichten, wie sie gerade bei A15-Materialien vorliegen, reduzieren H_{c3} z.T. beträchtlich (Besslein, 1976 a).

2. Bezieht man paramagnetische Effekte der Normalelektronen mit ein (endlicher Parameter α

$$\alpha \propto \frac{dH_{c2}/dT}{T=T_c} ; H_p: \text{paramagnetisches } H_p(0)$$

Grenzfeld vgl. Abschnitt D2), wird das Verhältnis $\frac{H_{c3}}{H_{c2}}$ temperaturabhängig; d.h. es sollte eine Linkskrümmung der $H_{c3}(T)$ -Kurven besonders dann zu beobachten sein, wenn $H_{c2}(0)$ paramagnetisch beschränkt ist (Saint-James, p. 171/172, 1969). Es ist bekannt (Orlando et al., 1979), daß H_{c2} von Nb_3Sn und wahrscheinlich auch von Nb_3Ge (vgl. Foner, 1976) nicht, H_{c2} von V_3Si aber stark paramagnetisch begrenzt ist. Die Meßkurven in reduzierten Einheiten (Abb. 24, 25) zeigen aber weder für Nb_3Ge noch für V_3Si außerhalb der Punktestreuung einen meßbaren Effekt.

3. Eine neuere theoretische Arbeit sagt abhängig von der Morphologie der Schichten eine starke Reduktion bzw. ein völliges Verschwinden der Oberflächensupraleitung voraus (Dobrosaljević, Kulić 1978).

4. Scanning-Elektronenmikroskopie an Bruchflächen der gesputterten Nb_3Ge -Proben zeigt nahezu paralleles Säulenwachstum der Kristallite senkrecht zur Substratoberfläche. Die Winkelabhängigkeit des oberen kritischen Felds solcher Schichten zeigt je nach Morphologie $\frac{H_d}{H_{d,Krit.}} > 1$ oder $\frac{H_d}{H_{d,Krit.}} < 1$; dieser Effekt wird mit der Bildung innerer Oberflächen erklärt (Braun, Saur, 1978). Die Änderung von $\frac{dH_{c2}}{dT}/T=T_c$ zwischen

paralleler oder senkrechter Feldorientierung beträgt bei nahezu allen dort gezeigten Proben $\leq 25\%$. Aufgedampfte Nb_3Ge -Schichten zeigten eine Verstärkung bei paralleler Feldorientierung um maximal $\approx 30\%$ (Haeussler, Saur, 1978). Auch bei Nb_3Sn -Schichten auf Saphirsubstrat wurde säulenförmiges Kristalllitwachstum beobachtet (Hammond, 1979). Über V_3Si liegen noch keine Daten vor. Wegen der Größe der Kristallstrukturen kann angenommen werden, daß die (grobe) Morphologie der Schichten durch Bestrahlung nicht wesentlich beeinflußt wird; d.h. relative Änderungen von $\left. \frac{dH_c2}{dT} \right|_{T=T_C}$ wohl hauptsächlich durch den Meßfehler bei der Einzelmessung bestimmt sind. Die Startwerte lagen bei $20\text{-}30 \frac{\text{kOe}}{\text{K}}$ für Nb_3Ge , Nb_3Sn und V_3Si .

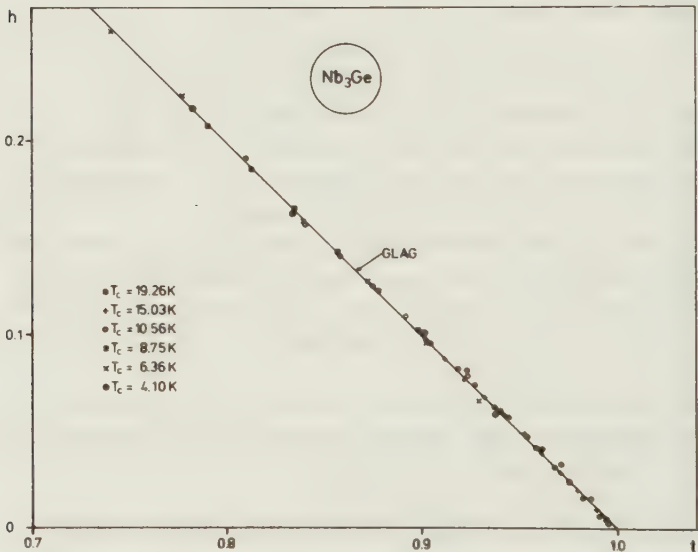


Abb. 24: $h = \frac{H_c2(T)}{\left. \frac{dH_c2}{dT} \right|_{T=T_C} \cdot T_C}$ als Funktion von $t = \frac{T}{T_C}$ für Nb_3Ge -Proben

verschiedenen Schädigungsgrades nach Tieftemperaturbestrahlung mit $20 \text{ MeV } ^{32}\text{S}$. Es sind i.a. nur Werte im Abstand von 5kOe angegeben. Die Ginzburg-Landau-Gerade ($h=1-t$) ist eingezeichnet.

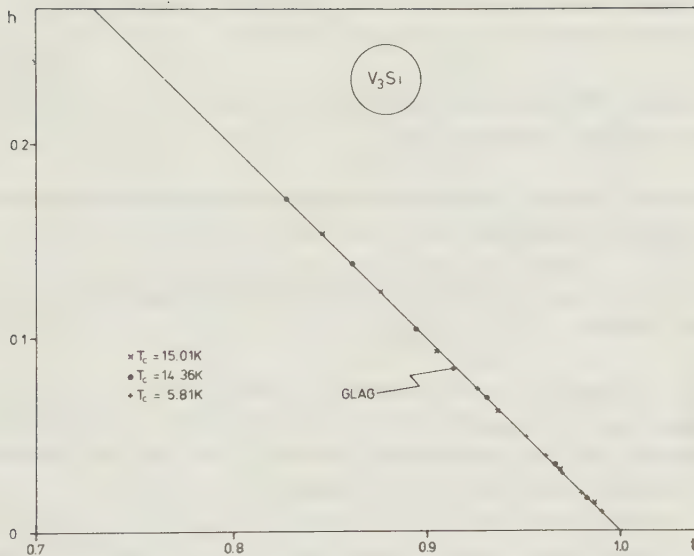


Abb. 25: Temperaturabhängigkeit des oberen kritischen Feldes verschiedenen stark geschädigter V_3Si -Proben in reduzierten Einheiten; weitere Bezeichnungen s. Abb. 24.

Online-Datenverarbeitung

Die enge Zusammenarbeit mit der Datenverarbeitungsgruppe des Instituts (H.J. Trebst, T. Schlurick, P. Urbainsky) ermöglichte es, im Laufe der Zeit drei verschiedene, CAMAC-orientierte Hardware/Softwaresysteme einzusetzen:

1. COAAS: Interpretersystem auf Fortran II-Basis, implementiert auf einem PDP7-Prozeßrechner (Schlurick, 1976)
2. FORCAM (PDP11/40): Fortran-IV-Programmsystem mit CAMAC-Terminal beim Experiment (Urbainsky, 1977)
3. FORCAM (PDP11/03): Experimentsteuerung mit dem gruppeneigenen LSI-11-Mikrocomputer über CAMAC-Interface (Urbainsky, 1977)

Das Prinzip dieser Systeme läßt sich grob folgendermaßen beschreiben (vgl. Urbainsky, 1977):

- Die Programmiersprache ist FORTRAN. Die CAMAC-Funktionen zur Ansteuerung von Externgeräten wie z.B. Digitalvoltmeter sind als FORTRAN-ähnliche Ein- und Ausgabebefehle eingefügt, d.h. auch ein Informatik-"Normalverbraucher" kann damit Prozeßprogramme schreiben.
- Die Kommunikation mit den Externgeräten erfolgt nach dem Prinzip des "Tasking". Auf der Interrupt-Ebene (höchste Prioritätsstufe) werden Alarmmeldungen (LAM'S) der Externgeräte an die entsprechenden Programmteile zur Bearbeitung überwiesen und mit Rückmeldungen quittiert. Auf der Taskebene (niedrigere Priorität) werden diese LAM'S bearbeitet, z.B. der eingelesene Wert des Digitalvoltmeters dekodiert und abgespeichert. Auf der unteren Betriebssystemebene (niedrigste Prioritätsstufe) laufen die Rechen- oder Displayprogramme ab.

Ober mehrere Anwendungsfälle im Bereich der Supraleitungsexperimente wurde bereits berichtet (P. Müller et al., 1974, 1976b, 1978d). Eine Anwendung des PDP11/40-FORCAM-Systems auf die Widerstandsmessungen dieser Arbeit zeigt Abb. 25. Das System hat sich auch in mehreren anderen Anwendungsfällen ausgezeichnet bewährt.

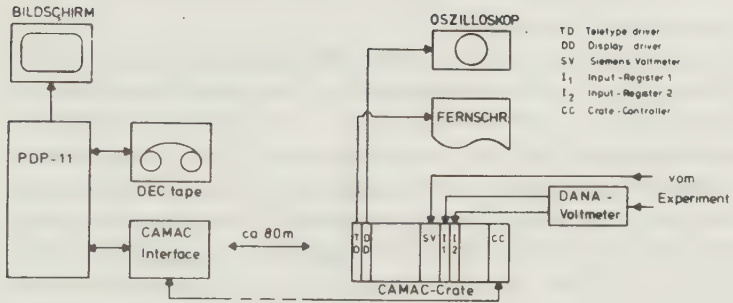


Abb. 25: Prinzipschema der rechnergesteuerten Widerstandsmessungen
(P. Müller et al., 1976b)

^{32}S -Strahl*

Die Untersuchung von Hochdosis-Sättigungsphänomen erforderte ein Projektil mit höherer Schädigungseffektivität als der bisher verwendete Sauerstoffstrahl (10-25 MeV). Dazu wurden ^{32}S -Ionen auf zwei verschiedene Arten hergestellt:

1. Durch Stoß von Kr-Ionen (35 KeV) mit H_2S im Anlagerungskanal. Maximale Intensitäten von $^{32}\text{S}^-$ -Ionen vor dem Einschub in den Tandembeschleuniger betrugen 0.5-1 μA .

* Für große Mithilfe bei dieser nicht immer ganz angenehmen Arbeit (H_2S !) bedanke ich mich bei den Operateuren des Tandembeschleunigers: P. Nickl, W. Bauer, R. Hein, G. Reißbandt, D. Straßer, H. Wildner.

2. Durch Bogenentladung in H_2S bzw. $(\text{H}_2\text{S}+\text{Ar})$ -Atmosphäre und Umladung zu $^{32}\text{S}^-$ mit NH_3 . Maximale Intensitäten von $^{32}\text{S}^-$ von bis zu $8\mu\text{A}$ vor der Injektion wurden erzielt.

Größere Schwierigkeiten mit der Stabilität der Bogenentladung in reinem H_2S -Gas konnten durch Beimischung von Ar im Verhältnis $\text{Ar}:\text{H}_2\text{S} \approx 4:1$ beseitigt werden. Der Strahl wurde mehrmals durch Rutherford-Rückstreuung an verschiedenen Eichtargets überprüft. Da am Targetort etwa gleiche Strahlintensitäten wie mit ^{16}O erreicht wurden, konnte die Schädigungseffektivität mit $20\text{ MeV } ^{32}\text{S}$ gegenüber $25\text{ MeV } ^{16}\text{O}$ um einen Faktor ≈ 10 erhöht werden (vgl. Abschnitt E). Bei typischen Teilchenstromdichten von $3\text{--}6 \cdot 10^{11} \text{ } ^{32}\text{S}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ wurde die einer Neutronendosis ($E > 0.1\text{ MeV}$) von 10^{20} cm^{-2} Äquivalente Dosis in 1.5 bis 3 Stunden produziert.

Bestrahlungen

Die Tieftemperaturbestrahlungsanlage des Erlanger Tandembeschleunigers wurde bereits in mehreren Arbeiten ausführlich beschrieben (Haendl, 1972; Adrian et al., 1978). Der Tieftemperaturbestrahlungskryostat (Verdampfer-Typ; Fa. Siemens AG) kann in dieser Anordnung ohne Aufwärmen der Proben von der Bestrahlungsposition in die Meßposition in der Bohrung eines 6T-NbTi -supraleitenden Magneten bewegt werden. Homogene Bestrahlung der $8 \times 3 \text{ mm}^2$ (übliche Anordnung) bis $18 \times 4 \text{ mm}^2$ (Proben für Röntgendiffraktometrie und Mößbauerspektroskopie) großen Flächen wurde durch "Schreiben" eines zur breiten Seite der strahlbegrenzenden, rechteckigen Viersektorenblende senkrecht stehenden, ovalen Strahlflecks (ca. $10 \times 3 \text{ mm}^2$) mit ca. 200 Hz erzielt. Das Stromsignal dieser Blende diente nach wiederholter Normierung mit dem Strom eines zwischen Blende und Bestrahlungsprobe einfahrbaren Faradaybechers zur Dosismessung.

Da viele Proben oberhalb 20K supraleitend waren und eine Meßtemperatur von $17\text{--}24\text{K}$ zur Bestimmung des Restwiderstands an jedem Dosispunkt eingestellt werden mußte, waren Bestrahlungstemperaturen bis zu 30K tolerierbar, d.h. die maximal zur Verfügung stehende Strahlintensität konnte stets verwendet werden. Die Angabe der Bestrahlungstemperatur ($T_{\text{Irr}} \leq 30\text{K}$) resultiert aus der bei hochbestrahlten Proben beobachteten Widerstands-

erholung bei Auslagerungstemperaturen von 30K bzw. 40K.

Für die Bestrahlung bei Raumtemperatur wurde eine ähnliche Anordnung, aufgebaut in einer Standard-Streukammer für Rückstreuexperimente, verwendet. Die Proben waren dazu auf einem justierbaren, wassergekühlten Kupferklotz aufgelötet.

Die relativ zur mittleren Reichweite der Ionen i.a. geringe Proben-
dicke garantierte eine weitgehend homogene Defekterzeugung. Tabelle 4
enthält Angaben über den Bereich von Energieverlust und mittlerer
Reichweite für ^{16}O und ^{32}S im Energiebereich 10-25 MeV.

Projektil	$\frac{dE}{dx}$ (MeV/ μm)	R_p (μm)
^{16}O	3-5	3-8
^{32}S	6-8	3-4

Tabelle 4: Energieverluste und projizierte mittlere Reichweiten in Nb_3Ge für ^{16}O und ^{32}S ($10 \text{ MeV} \leq E \leq 25 \text{ MeV}$); der Energieverlust der Verbindung wurde mit Hilfe der Bragg'schen Summationsregel aus den Energieverlusten der Elemente (Northcliffe, Schilling, 1970) berechnet.

In einem typischen Tieftemperaturbestrahlungsexperiment konnten im Laufe eines zweitägigen Bestrahlungszyklus an zwei Proben T_c , $\mathcal{S}_0$ und $\left. \frac{dHc2}{dT} \right|_{T=T_c}$ als Funktion der Dosis gemessen werden. Maximal 2 zusätzliche Proben wurden mit niedrigeren Dosen bestrahlt, um Ausheilmessungen auch bei kleineren Defektkonzentrationen durchführen zu können. Anschließend wurden T_c , $\mathcal{S}_0$ und $\left. \frac{dHc2}{dT} \right|_{T=T_c}$ als Funktion der Auslagerungstemperatur eines isochronen Temperprogramms bestimmt (Haltezeit 10 min; Haltetemperaturen i.a. 40, 60, 90, 120, 160, 200, 240, 290K). Vor Beginn der Bestrahlung und nach Ende der Ausheilmessungen wurde die Widerstandstemperturcharakteristik $\mathcal{S}(T)$ aufgenommen.

D) Ergebnisse

In diesem Abschnitt werden die Meßergebnisse für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge dargestellt und miteinander verglichen. Genauere Analysen, Vergleiche mit Theorien und anderen Experimenten und insbesondere eine Diskussion der Korrelationen der Meßgrößen untereinander befinden sich in den Abschnitten E)- H) . Ein Teil der hier vorliegenden Daten wurde bereits veröffentlicht (Ischenko et al., 1977; P. Müller et al., 1978, 1978b, 1979, 1979a, 1979b, 1980).

1) Kritische Temperatur T_C und spezifischer Restwiderstand ρ_0 nach Tieftemperaturbestrahlung mit ^{16}O und ^{32}S .

Abb. 27 zeigt im logarithmischen Dosismaßstab einen Überblick über die Ergebnisse der Tieftemperaturbestrahlungsexperimente mit 20 MeV ^{32}S an Nb_3Ge , Nb_3Sn und V_3Si . Die durchgezogenen Linien stellen eine Mittelung über mehrere verschiedene Proben dar. Man sieht, daß für Nb_3Ge und Nb_3Sn jenseits eines flachen Minimums ein Sättigungswert bei $\approx 4K$ bzw. $\approx 3.4K$ existiert. Neuere Bestrahlungsexperimente der Gruppe mit 15 MeV ^{32}S zeigten auch bei V_3Si ein schwach ausgeprägtes Minimum und einen Sättigungswert bei $\approx 1.57K$ (Söldner, 1980). Weitere Einzelheiten über das Hochdosisverhalten enthält Teil 6 dieses Abschnitts. Für alle drei Materialien weist der T_C -Dosisverlauf, im Überblick gesehen, kaum signifikante Unterschiede auf. In Abb. 28 werden die T_C - bzw. ρ_0 (normiert)-Dosiscurven für die durch Cosputtering hergestellten Nb_3Ge -Proben über mehr als 4 Dosisdekaden miteinander verglichen. Die durch Elektronenstrahlverdampfen präparierten Schichten der Probenreihen 115/II und 134 zeigen einen sehr ähnlichen Verlauf (vgl. Tabelle 1). Insbesondere wurde im Gegensatz zu Nb_3Sn und V_3Si , wo der Restwiderstand auch nach der T_C -Sättigung noch leicht ansteigt (Lehmann, 1979; Söldner, 1980), stets beobachtet, daß der Widerstandssättigungswert im gleichen Dosisintervall auftritt wie der T_C -Grenzwert. Die Breite des resistiven Phasenübergangs steigt bei mittleren Dosen von ca. 1K auf 1.2K an, um im Hochdosisbereich auf $\approx 80-120$ mK abzusinken.

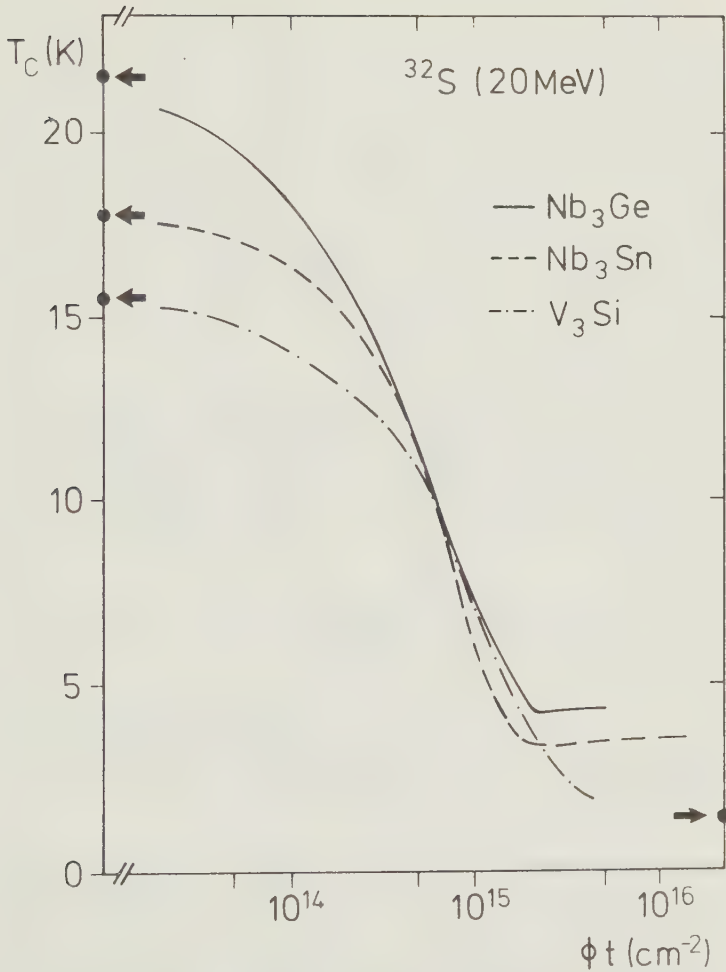


Abb. 27: Überblick über die Tieftemperaturbestrahlungsexperimente mit 20 MeV ^{32}S -Ionen an Nb_3Ge , Nb_3Sn und V_3Si . Die Startwerte vor Bestrahlung und der Sättigungswert für V_3Si nach Tieftemperaturbestrahlung sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Auch an Nb_3Sn (Abb. 29) und V_3Si (Abb. 30) wurden ähnliche Effekte beobachtet. Bis auf den weiteren Anstieg von G_0 bei T_C -Sättigung ist der G_0 -Dosisverlauf für Nb_3Sn und V_3Si dem von Nb_3Ge analog. Ein Teil der in Abb. 29 gezeigten Nb_3Sn -Proben wird in einer anderen Arbeit näher besprochen (Lehmann, 1979; vgl. auch Adrian et al., 1978). V_3Si -Proben, die nach dem gleichen Verfahren wie die in Abb. 30 gezeigten hergestellt wurden, lieferten nach Tieftemperaturbestrahlung mit 15 MeV ^{32}S ähnliche Ergebnisse. Die Dosisabhängigkeit von T_C und G_0 läßt sich für alle drei untersuchten Verbindungen wie folgt zusammenfassen:

- T_C bzw. G_0 zeigen einen gleichlaufenden Abfall bzw. Anstieg mit der Bestrahlungsdosis; T_C durchläuft bei höheren Dosen ein flaches Minimum, um danach in die Sättigung überzugehen. Während G_0 bei Nb_3Sn und V_3Si erst jenseits des T_C -Minimums einen Maximalwert erreicht, zeigt G_0 von Nb_3Ge nach einem flachen Maximum den Sättigungseffekt im gleichen Dosisbereich wie T_C .
- Bei höheren Bestrahlungsdosen stimmen der Verlauf der $T_C(\phi t)$ - und $G_0(\phi t)$ -Kurven für Proben mit unterschiedlichen Startwerten überein.
- Es existiert kein T_C -Schwellwerteffekt (Bieger, 1977; Viswanathan et al., 1978), d.h. T_C fällt auch bei niedrigsten Dosen sofort ab. Die Defektproduktionsrate für T_C und G_0 ist bei kleinen Dosen maximal (vgl. Sweedler et al., 1978 und Abschnitt E).
- An den meisten der bisher bestrahlten Proben wurde eine Verbreiterung von T_P auf $\approx 1.5\text{K}$ bei etwa der Hälfte des T_C -Abfalls beobachtet. Dieser Wert scheint relativ unabhängig von dem des Ausgangsmaterials zu sein. Im Bereich des T_C -Minimums sinkt T_P bei Nb_3Ge , Nb_3Sn und V_3Si auf ca. 80-130mK ab, ein Wert der z.T. deutlich unter dem des Ausgangsmaterials liegt. Ähnliche Effekte wurden bei n-Bestrahlung von Nb_3Sn (Karkin et al., 1976) und V_3Si (Viswanathan et al., 1978a) und bei $^4\text{He}^+$ -Bestrahlung von V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge gefunden (Poate et al., 1976, Testardi et al., 1977b).

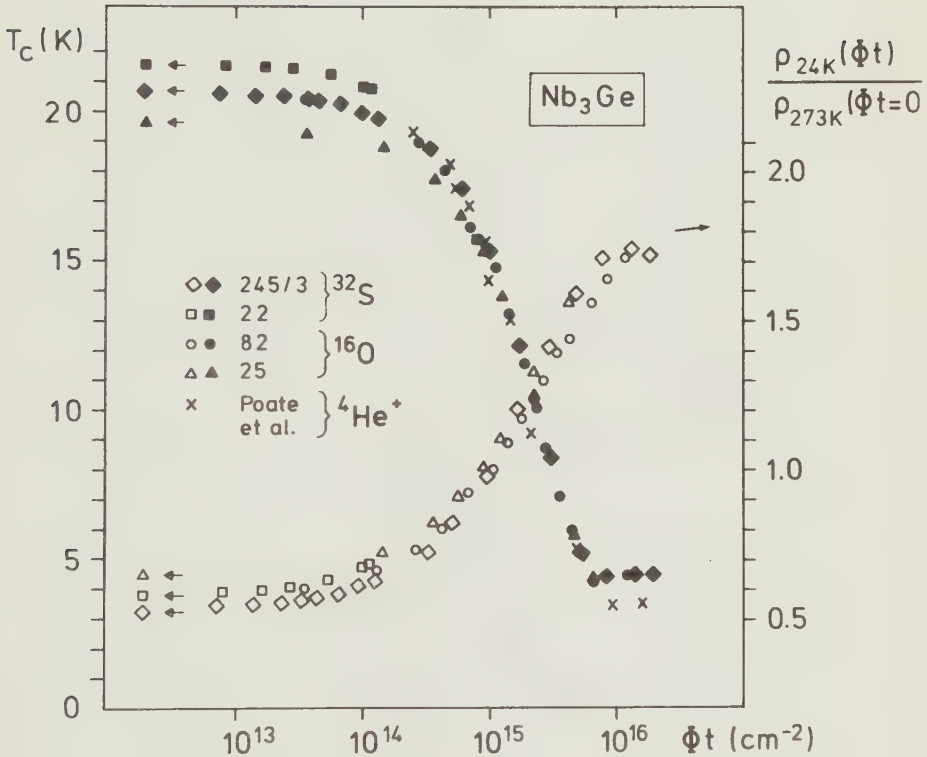


Abb. 28: Vergleich der Tieftemperaturbestrahlungsdaten der gesputterten Nb₃Ge-Filme (vgl. Tabelle 1). Die Dosisachse ist in Äquivalenten für 12.5 MeV ¹⁶O-Bestrahlung angegeben. Die ³²S-Werte und zum Vergleich die Ergebnisse einer Raumtemperaturbestrahlung mit 2 MeV ⁴He⁺ (Poate et al., 1975, 1976) wurden auf diese Abszisse (vgl. Abschnitt E) normiert. T_C : geschlossene Zeichen, linke Ordinate; $\varrho_{\text{norm.}}$: offene Zeichen, rechte Ordinate.

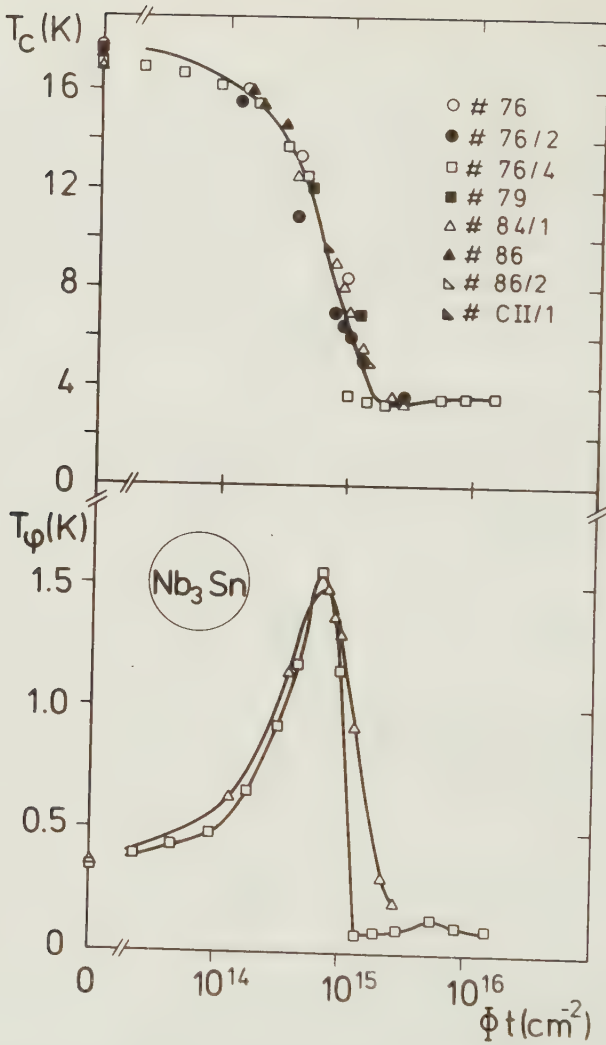


Abb. 29: T_c (oberer Bildteil) und T_ϕ (untere Bildhälfte) von Nb_3Sn nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 bzw. 20.3 MeV ^{32}S .

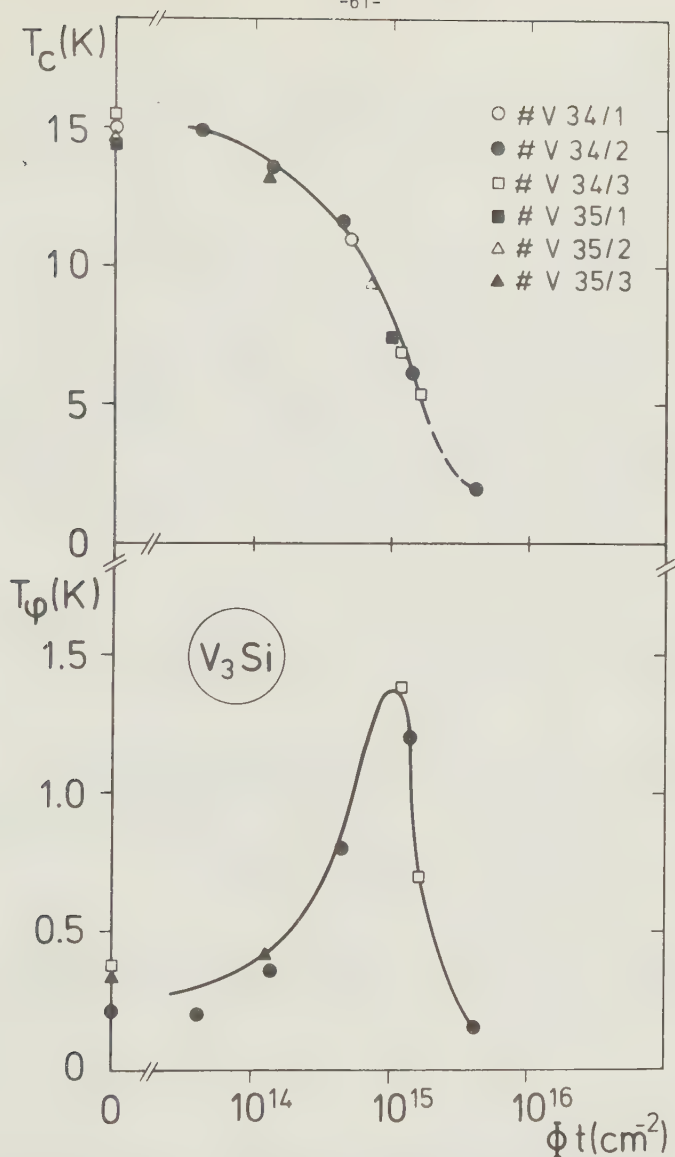


Abb. 30: T_C und T_ϕ von V_3Si nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S . Zur Probenpräparation vgl. Tabelle 3.

Die Abb. 31 und 32 zeigen die T_c - ρ_0 -Korrelation für Nb_3Ge und V_3Si (für Nb_3Sn siehe Abschnitt G2)). Besonders hervorzuheben ist die Übereinstimmung von Proben verschiedenen Ausgangsmaterials.

- Die Korrelation ist bei V_3Si linear, während bei Nb_3Ge und Nb_3Sn eine deutliche Linkskrümmung der Kurven zu sehen ist. Dies könnte wegen des gerade hier relativ hohen Restwiderstands auf Verunreinigungen wie Fremdphasenanteile schließen lassen. Diese Kurvenform wird jedoch auch an Nb_3Sn -Proben, deren Restwiderstandsverhältnis nicht wesentlich schlechter als das der hier verwendeten V_3Si -Proben war, nach Elektronenbestrahlung (Gurvitch et al., 1977) bei Raumtemperatur- und Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S (Nölscher, 1980 ; $RRR \approx 6$) beobachtet. Die Krümmung scheint also weder durch große Verunreinigungskonzentration noch durch eine spezielle Defektstruktur des Projektils verursacht zu sein.
- Die graduelle Abnahme von T_c mit anwachsendem ρ_0 zeigt (bezüglich der Normierung s. Abschnitt C3)) einen Trend von V_3Si zu Nb_3Ge ; V_3Si : $0.1K/\mu\Omega cm$, Nb_3Sn : $0.13K/\mu\Omega cm$ und Nb_3Ge : $0.18K/\mu\Omega cm$.
- Von V_3Si ausgehend sind hohe Sprungtemperaturen bei immer höheren Restwiderständen möglich. Während bei Nb_3Ge mit $\rho_0 \approx 50\mu\Omega cm$ noch Sprungtemperaturen von über 21K beobachtet werden (vgl. auch Testardi et al., 1975, Ghosh et al., 1979), ist T_c von V_3Si bei diesem Restwiderstandswert schon um mehrere Grad abgesunken.
- Eine ausführliche Diskussion der Defektproduktion von T_c und ρ_0 befindet sich in Abschnitt E). Die Korrelationen werden im Abschnitt G) näher untersucht.

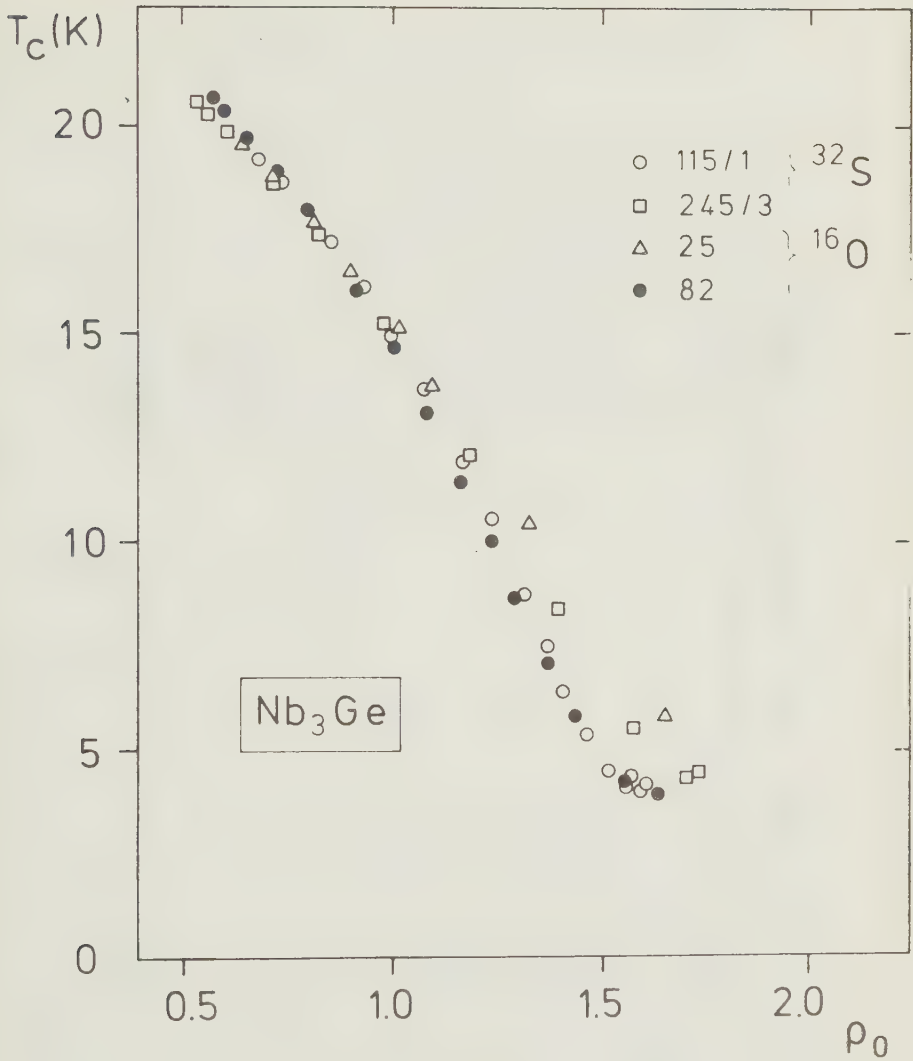


Abb. 31: T_C von Nb_3Ge in Abhängigkeit vom normierten spezifischen Restwiderstand ρ_0 .

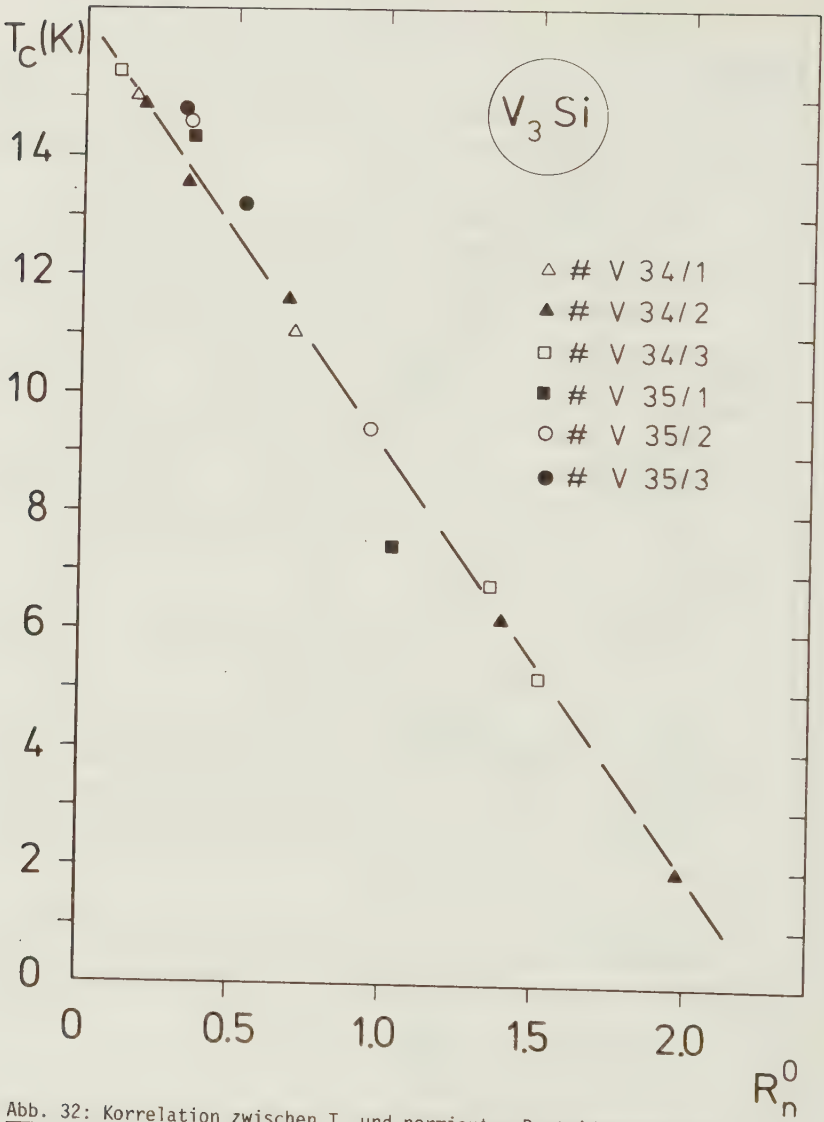


Abb. 32: Korrelation zwischen T_C und normiertem Restwiderstand ($R_n^0 = \frac{\rho_{17K}(\theta t)}{\rho_{273K}(\theta t=0)}$) für V_3Si nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S .

D2) Steigung des oberen kritischen Magnetfelds H_{c2} bei T_c ;

Bestimmung von $H_{c2}(T=0)$ und $\gamma_{\text{aus}} = \frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_c$

Abb. 33 zeigt $H_{c2}' = \frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_c$ als Funktion von T_c für eine Nb_3Ge -Probe nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S . Der gegenüber Literaturdaten (Foner et al., 1976) etwas höhere Anfangswert dürfte auf die Feldorientierung zurückzuführen sein. (vgl. Haeussler, Saur, 1978). Der Kurvenverlauf ist für alle drei untersuchten Materialien qualitativ ähnlich: Nach einem leichten Anstieg bei kleiner T_c -Absenkung sinkt H_{c2}' langsam bis meist auf unter den Ausgangswert. Anfangswerte für alle drei Materialien liegen zwischen 20 und 30 kOe/K. Eine Übersicht über die Magnetfelddaten in reduzierten Einheiten für eine Auswahl von Nb_3Ge - und V_3Si -Proben findet man in Abb. 23 und 24.

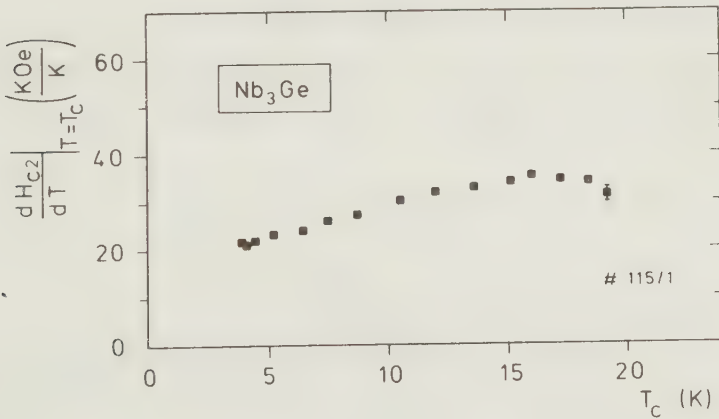


Abb. 33: $\frac{dH_{c2}}{dT} / T=T_c$ für die Nb_3Ge -Probe # 115/1 ($\cong$ # 115/II,1 in Tabelle 1) als Funktion vom T_c nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S . Der eingezeichnete Fehlerbalken gibt die Größenordnung des relativen Meßfehlers für alle Meßpunkte an.

Bestimmung von $H_{c2}(0)$ durch Extrapolation

Die Gleichung:

$$h^*(0) = 0.69 \text{ mit } h^*(T) = \frac{H_{c2}(T)}{\frac{dH_{c2}}{dT} / T = T_c} \cdot T_c \quad (2)$$

für das reduzierte obere kritische Feld eines Typ II-Supraleiters im schmutzigen Grenfall ($1/\xi_0 \ll 1$; mittlere freie Weglänge, ξ_0 : BCS-Kohärenzlänge) gilt nur, wenn Effekte des Spinparamagnetismus und der Spinbahnkopplung zu vernachlässigen sind (Fetter, Hohenberg, 1969; Lustfeld, 1977). Gerade bei Supraleitern mit hoher elektronischer Zustandsdichte ist der Spinparamagnetismus eine kritische Größe.

Clogston -Limit von stark koppelnden Supraleitern

Um dies für A15-Supraleiter zu untersuchen, geht man von der Definitionsgleichung für das paramagnetische Grenzfild, den sogenannten Clogston-Limit, aus (Clogston, 1962):

$$E_{\text{spin}} = 1/2 \chi_n H_p^2(T=0) = 1/8 \pi (H_c^{\text{th}}(T=0))^2 = E_{\text{Kond}} \quad (3)$$

(χ_n : Spinsuszeptibilität des Normalleiters; $H_p(0)$: Grenzwert des äußeren Magnetfelds, bei dem die Absenkung E_{spin} der freien Energie des Normalleiters durch Ausrichten der Spins gleich der Kondensationsenergie E_{Kond} des Supraleiters wird; H_c^{th} : thermodynamisches kritisches Feld).

Nach Bergmann und Rainer (1974) muß die BCS-Relation:

$$H_c^{th}(T) = \sqrt{N_{bs}(0)} \cdot T_c \cdot h_c^{BCS} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (4)$$

($N_{bs}(0)$: Zustandsdichte der Einteilchenanregungen an der Fermioberfläche; $h_c^{BCS} \left(\frac{T}{T_c} \right)$: Mühlischlegel-Funktion (Mühlischlegel, 1959))

bei starker Elektron-Phonon-Wechselwirkung nach der Übertragungsregel:

$$F_{BCS}(X) \rightarrow \eta_F F_{BCS}(X^*) \quad (5)$$

(η_F : Zu F gehöriger Korrekturfaktor der starken Kopplung ($\eta \approx 1$); X^* : renormierte Größe) umgeschrieben werden:

$$H_c^{th}(T) = \eta_{Hc}(T) \sqrt{N_{bs}(0)(1+\lambda)} h_c^{BCS} \left(\frac{T}{T_c} \right) \quad (6)$$

($N_{bs}(0)$: Bandstrukturzustandsdichte an der Fermikante, λ : Elektron-Phonon-Kopplungsparameter). Durch Einsetzen von (6) in (3) erhält man zusammen mit:

$$\chi_n = 2\mu_B^2 N_{bs}(0)$$

(μ_B : Bohrsches Magneton) für $T=0$:

$$\begin{aligned} H_p(0) &= \eta_{Hc}(0) \sqrt{1+\lambda} \cdot \frac{1.78k}{2\mu_B} T_c = \\ &= \eta_{Hc}(0) \sqrt{1+\lambda} 18.6 T_c \end{aligned} \quad (7)$$

(H_p in kOe, T_c in K, k: Boltzmann-Konstante)

Gegenüber der ursprünglichen (und häufig verwendeten) Formulierung von Clogston (1962) wird durch den Vorfaktor $\eta_{Hc}(0) \cdot \sqrt{1+\lambda}$ der starken Kopplung $H_p(0)$ für die meisten Substanzen z.T. beträchtlich erhöht. (Orlando et al., 1979, Rietschel, 1980). Auch das "Rätsel" der hohen kritischen Feldstärken mancher Chevrelphasen (Fischer, 1976, 1978) scheint damit erklärbar zu sein. Tabelle 5 enthält eine Zusammenstellung der Daten von V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge . Obwohl Extrapolationen der Meßwerte von H_{c2}' mit Hilfe von Gleichung (2) für V_3Si ($\approx 220-240$ kOe)

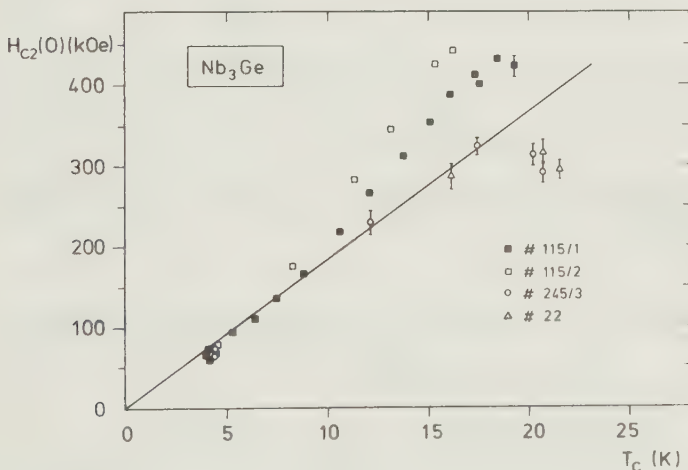
deutlich unterhalb von $H_p(0)$ (≈ 450 kOe) liegen, wird experimentell trotzdem eine starke paramagnetische Beschränkung von $H_{c2}(0)$ (Meßwert ≈ 190 kOe) beobachtet (Orlando et al., 1979). Der Grund dafür dürfte bei dem durch die große mittlere freie Weglänge dieses Materials bedingten sehr kleinen Wert des Spin-Bahn-Kopplungsparameters $\lambda_{so} \approx 0.05$ liegen. Aus H_{c2}' können daher über die Änderung von $H_{c2}(0)$ mit dem Schädigungsgrad für V_3Si keine Aussagen gemacht werden. Ähnlich wie bei Bestrahlung beobachtet man bei nichtstöchiometrischen V_3Si -Filmen eine Zunahme von H_{c2}' mit abnehmender Sprungtemperatur. Der Meßwert von $H_{c2}(0)$ nimmt ab, obwohl die Extrapolation nach (2) deutlich ansteigt (Orlando et al., 1979). Ähnliche Ergebnisse erhält man auch nach Neutronenbestrahlung von V_3Ga (Couach et al., 1978) und von V_3Si -Einkristallen (Guha et al., 1978; Küpfer, Manuel, 1979). Variation der Stöchiometrie bzw. des Temperprogramms liefert auch bei V_3Ga die Aussage, daß das Maximum von $H_{c2}(0)$ nur bei stöchiometrischen, wohlgeordneten Proben erreicht wird. Der Grund dürfte auch hier bei der paramagnetischen Beschränkung liegen.

Material	T_c (K)	λ	$H_p(0)$ (Clogston)(kOe)	$H_{p.s.c.}(0)$ (kOe)
V_3Si	17.0	1.04	316	452
Nb_3Sn	18.05	1.78	336	616
Nb_3Ge	23	2.1	428	828

Tabelle 5: Paramagnetische Grenzfelder bei $T=0$ für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge für schwache (H_p (Clogston)) und starke Elektron-Phonon-Kopplung ($H_{p.s.c.}$). Für die verwendeten λ 's vgl. Abschnitt G1. Für V_3Si wurde $\eta_{HC}(0) \approx 1$ und für Nb_3Sn und Nb_3Ge $\eta_{HC}(0) \approx 1.1$ gesetzt (vgl. Rainer, Bergmann, 1974, Fig. 1).

$H_{C2}(0)$ als Funktion von T_C für Nb_3Sn und Nb_3Ge

$H_{C2}(0)$ von Nb_3Sn und Nb_3Ge zeigt offensichtlich keine vergleichbaren Effekte (Orlando et al., 1979; Foner, 1976; Foner et al., 1974). Variation der Zusammensetzung innerhalb des Homogenitätsbereichs führt bei Nb_3Sn -Filmen neben der T_C -Abnahme (ρ_0 -Zunahme) zu einem Anstieg von H_{C2}' und $H_{C2}(0)$ (Orlando et al., 1979). Auch bei Neutronenbestrahlung erhält man für Multifilamentdrähte ähnliche Ergebnisse bei kleinen Bestrahlungsdosen (Sweedler et al., 1976). Außer einer unsystematischen Änderung von H_{C2}' nach α -Bestrahlung liegen bisher für Nb_3Ge noch keine Daten vor (Wiesmann et al., 1978). Die Extrapolation von H_{C2}' einer ungeschädigten Nb_3Ge -Probe stimmt gut mit dem im gepulsten Feld gemessenen Wert von ≈ 370 kOe überein (Foner et al., 1974). Abb. 34 zeigt aus H_{C2}' extrapolierte Werte von $H_{C2}(0)$ als Funktion von T_C . Die anfänglichen



Unterschiede dürften insbesondere, da die Einzelkurven bei größeren T_c -Absenkungen zusammenlaufen, auf die verschiedenen Herstellungsverfahren zurückzuführen sein. Bei den Proben mit höheren Ausgangswerten von T_c ist ein kleiner Anstieg von $H_{c2}(0)$ zu erkennen. Analog zu Nb_3Sn sollte durch Nb-Überschuß in $Nb_3[Nb_x Ge_{1-x}] H_{c2}(0)$ ebenfalls vergrößert werden können. Die Probe mit dem niedrigsten T_c -Startwert zeigt nur einen monotonen Abfall. Ein ähnliches Verhalten wurde auch nach Tieftemperaturbestrahlung mit 25 MeV ^{16}O bei CVD- Nb_3Sn -Proben mit relativ niedrigen T_c -Anfangswerten festgestellt (Besslein, G. Ischenko, 1976; Besslein, 1976). Nb_3Sn -Filme mit höherem Start- T_c zeigen nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S bei sonst qualitativ ähnlichem Verhalten einen noch wesentlich stärkeren Anstieg von $H_{c2}(0)$ bei kleinen T_c -Abnahmen als die Nb_3Ge -Proben.

Betrachtet man neben der aus der Goodman-Gorkov-Relation abgeleiteten Beziehung (Goodman 1962, Gorkov, 1959, 1960)

$$H_{c2}(0) \propto \gamma \zeta_0 T_c \quad (8)$$

(schmutziger Grenzfall, keine paramagnetische Begrenzung) die T_c - ζ_0 -Korrelationen (Abb. 31, 32; vgl. Abschnitt G2), so läßt sich eine starke Korrelation zwischen γ und ζ_0 und damit zwischen γ und T_c vermuten.

Bestimmung des Koeffizienten γ der elektronischen spezifischen Wärme aus $\frac{dH_{c2}}{dT} /_{T=T_c}$ und ζ_0 .

Ausgangspunkt der folgenden Diskussion ist die Kohärenzlängenformel:

$$\begin{aligned} H_{c2}' &: = - \frac{dH_{c2}}{dT} /_{T=T_c} = \frac{\hbar c}{2e} \left(\frac{1}{\xi_0} \right)^2 \frac{1}{T_c} = \\ &= \frac{24\pi^2}{7\zeta(3)} \frac{k_B^2 T_c}{\hbar e} \cdot \frac{1}{v_F^2} \cdot \frac{1}{\chi(\lambda_{tr})} \end{aligned} \quad (9)$$

ξ_0 : Ginzburg-Landau Kohärenzlänge bei $T=0$
 v_F : Fermigeschwindigkeit

$\zeta(3)$: Riemann-Zeta-Funktion

$\chi(\lambda_{tr})$: Gorkov-Funktion mit $\chi(x) = \frac{R(x)}{1+x}$, wobei:

$$1=R(0) \leq R(x) \leq R(x \rightarrow \infty) = 1.17 \quad (\text{Werthamer, 1969})$$

$$\lambda_{tr} = \frac{\hbar v_F}{2\pi k_B T_c l_{tr}} = 0.9 \frac{\xi_0^{BCS}}{l_{tr}}$$

ξ_0^{BCS} : BCS-Kohärenzlänge; l_{tr} : mittlere freie Weglänge

Das im folgenden skizzierte Verfahren stützt sich auf Formeln der GLAG (Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gorkov)-Theorie der Supraleiter II. Art (Fetter, Hohenberg, 1969; Werthamer, 1969; Hake, 1967). Die Korrekturen der Theorie der starken Elektron-Phonon-Kopplung werden behandelt von Eilenberger und Ambegaokar (1967) und von Rainer (1969). Die Ableitung von γ aus der Kohärenzlängenformel unter Berücksichtigung der Korrekturen der starken Kopplung wurde zuerst auf die Charakterisierung von amorphen Nichtübergangsmetallen angewandt (Rainer et al., 1973; Bergmann, 1976). Die Methode wurde für A15-Supraleiter von Orlando et al., (1979) und Ghosh et al., (1979) ausführlich diskutiert.

Nach Renormierung der normalleitenden Parameter

$$(z.B. V_F \rightarrow V_F^* = \frac{V_F}{1+\lambda}; N_{bs}(0) \rightarrow N^*(0) = N_{bs}(0) (1+\lambda))$$

und Multiplikation mit den Korrekturfaktoren (vgl. Gleichung (59):

$$H_{c2}'(BCS) \rightarrow \eta_{H_{c2}}(T_c) H_{c2}'(*) \quad (10)$$

erhält man (vgl. Allen, Dynes, 1975) aus der GLAG-Formel für die Kohärenzlänge (Hake, 1967; Orlando, 1979):

$$\xi_{GL}(t) = \left\{ \frac{144 T_c^2 \gamma^2}{7 \zeta(3) k_B^2 (3\pi^2)^{1/3} (n^{2/3} S/S_F)^2} + \frac{24 e^2 \gamma T_c}{63 \cdot 10^{11} \zeta(3) k_B \hbar} \right\}^{1/2} \sqrt{\frac{R(\lambda_{tr})}{1-t}} \quad (11)$$

$$t := T/T_c$$

folgende Bestimmungsgleichung für H_{c2}' :

$$H_{c2}' = \frac{n_{c2}(T_c)}{R(\lambda_{Tr})} \left\{ \frac{24\pi^2 \sqrt{\epsilon_B} c}{7f(3) \pi e} \frac{T_c}{V_F^2} + \frac{12\pi \kappa_B c}{f(3) e} \frac{1}{V_F^2 \lambda_{Tr}} \right\} \quad (12)$$

S : Fermioberfläche, S_F : Fermioberfläche eines freien Elektronengases mit der Ladungsträgerdichte n : S in Ωcm , γ in $\text{erg}/\text{cm}^3\text{K}^2$.

Zur Auswertung von (12) macht man folgende Näherungen:

Kubisches oder isotropes System:

$$\lambda_{Tr} = \frac{6\pi^2 \hbar^2}{e^2 S \gamma}$$

Kugelförmige Fermioberfläche:

$$\langle V_F^* \rangle_{FS} \gg \langle \frac{1}{V_F^*} \rangle = \frac{k_B S}{6 \pi \gamma}$$

(S : Fermioberfläche)

Nach Einsetzen von (11) und (12) in (9), und Auswerten der Konstanten erhält man:

$$H_{c2}' = \frac{2(\infty)}{R(\lambda_{Tr})} (8,16 \cdot 10^{24} \frac{T_c}{n^2 \cdot 3 (S - S_F)^2} + 4,4 \cdot 10^{-2} \gamma) \quad (13)$$

H_{c2}' in kOe/K , T_c in K , γ in $\frac{\text{erg}}{\text{cm}^3\text{K}^2}$, S in $\mu\Omega\text{cm}$) mit n : Zahl der Valenzelektronen pro Volumen

$$n_{c2} = n_{c2}(T_c)$$

S_F : Fermioberfläche des freien Elektronengases

$$S_F = 4\pi (3\pi^2 n)^{2/3}$$

Auflösung von (13) nach γ liefert:

$$\gamma = A \left(\frac{S}{S_F} \right)^2 \frac{\rho_0}{T_C} \left\{ \sqrt{\frac{B}{(S/S_F)^2} \frac{R(\lambda_{tr})}{R(\infty)} \frac{H_{c2}'}{n} \frac{T_C}{S_0^2} + 1} - 1 \right\} \quad (14)$$

(Einheiten wie bei (13); γ in $\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^3 \text{K}^2}$ oder in $\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ je nach Wahl von A)

$$A: = 2.7 \cdot 10^{-27} \cdot n^{4/3} \text{ für } \gamma \text{ in } \frac{\text{mJ}}{\text{cm}^3 \text{K}^2}$$

(Der Umrechnungsfaktor für γ in $\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2}$ für die A15-Struktur ist:

$$A \rightarrow A \cdot \frac{a_0 L}{2} ; L: \text{Avogadrozahl})$$

$$B: = 1.68 \cdot 10^{28} \cdot \frac{1}{n^{4/3}}$$

Material	$A \left(\frac{\text{mJ}}{\text{cm}^3 \text{K}^2} \right)$	$A \left(\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2} \right)$	B	S/S_F	$n \cdot 10^{23} \text{cm}^{-3}$
Nb ₃ Sn	4.405	196.25	1.0318	0.45	2.57
Nb ₃ Ge	4.939	201.46	0.92038	0.5	2.80
V ₃ Si	6.905	219.31	0.65833	0.5	3.60

Tabelle 6: Konstanten und Eingabedaten bei der Auswertung von Gleichung (14).

Die bei der Auswertung der Daten verwendeten Konstanten sind in Tabelle 6 zusammengestellt. Bei der Berechnung von γ aus (14) wurde weiterhin $S = \text{const}$ angenommen, was der Annahme: $N_{bs}(0)V_F = \text{const}$. (Ghosh et al., 1979) äquivalent ist. Diese Annahme ist nicht trivial und muß durch Vergleich mit Wärmekapazitätsmessungen bestätigt werden. Der Startwert von S wird aus dem Vergleich mit γ aus spezifischen Wärmemessungen entnommen. An Nb₃Sn ist über die Kenntnis der Eindringtiefe des Magnet-

felds λ aus Messungen an Josephson-Tunnelementen das Verhältnis S/S_F und damit der Absolutwert von γ berechenbar und liefert Werte, die im Rahmen der Meßgenauigkeit sehr gut mit den durch Extrapolation aus Wärmekapazitätsmessungen bestimmten übereinstimmen. Für Nb_3Sn und V_3Si existieren Messungen an Proben für die S , T_c , H_{c2} und γ (kalorimetrisch) gleichzeitig gemessen wurden (Vieland, Wicklund, 1968; Viswanathan et al., 1978, Guha et al., 1978). Berechnung von γ aus H_{c2}' mit den Konstanten aus Tabelle 6 lieferte eine gute Übereinstimmung der kalorimetrischen mit den Magnetfelddaten.

Oberhalb von $S \approx 70 \mu\Omega cm$ sind die clean-limit-Korrekturen in (14) ohne größeren Einfluß; γ ist dann allein durch den Quotienten $\frac{H_{c2}'}{S_0}$ bestimmt.

Unter der Annahme $N_{bs}(0)V_F = \text{const.}$, was äquivalent zu $S_0^{1/2} l_{tr} = \text{const.}$ ist, erhält man auch eine einfachere Näherungsformel von (14):

$$\gamma = \frac{1}{\eta} \cdot 0.65 \cdot \frac{a_0^3}{S_0(1+1.3 \frac{l_{tr}}{\xi_0^*})} H_{c2}' \quad (15)$$

mit a_0 (Gitterparameter) in $\text{\AA}$, S_0 in $\mu\Omega cm$, H_{c2}' in $\frac{kOe}{K}$ und $\xi_0^* \approx 50 \text{\AA}$ renormierte Kohärenzlänge.

Mit der Sättigungsannahme: $l = a_0$ für $S_0 = S_0 \text{ sat.}$ und $\xi_0^* = \text{const.} \approx 50-60 \text{\AA}$ wurde $\eta\gamma$ ebenfalls berechnet und lieferte auch für V_3Si gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von (14).

Abb. 35 zeigt $\eta\gamma$ berechnet aus (15) als Funktion von T_c für Nb_3Ge . Die Abweichungen bei höheren T_c -Werten dürften ebenso wie für $H_{c2}(0)$ (Abb. 34) auf unterschiedliche Probenqualität zurückzuführen sein. Wärmekapazitätsmessungen an CVD- Nb_3Ge liegen vor für $T_c = 21.8K$ ($\gamma = 30.3 \pm 1$) mJ/molK^2 ; Stewart et al., 1978) $T_c = 21.2K$ ($\gamma \approx 24 \frac{\text{mJ}}{\text{mol}} K^2$; Harper et al., 1975) und für $T_c = 6.55K$ ($\gamma = 15.2 \pm 1 \frac{\text{mJ}}{\text{mol}} K^2$; Zusammensetzung $Nb_{0.82}Ge_{0.18}$; Stewart et al., 1979). Tsuei et al., 1978, bestimmten $\gamma = 12 \pm 2$ mJ/mol K^2 für kalt kondensiertes, amorphes $Nb_{0.75}Ge_{0.25}$. Die Übereinstimmung nach Korrektur mit η (Rainer, Bergmann, 1974)

ist angesichts des Absolutfehlers von H_{c2}' (vgl. Abschnitt C) als sehr gut zu bezeichnen. Bemerkenswert ist, daß bei gleicher T_c -Absenkung γ nach Bestrahlung um einen ähnlichen Betrag abnimmt wie durch die nichtstöchiometrische Zusammensetzung der $NbGe$ -Bulk-Gleichgewichtsphase.

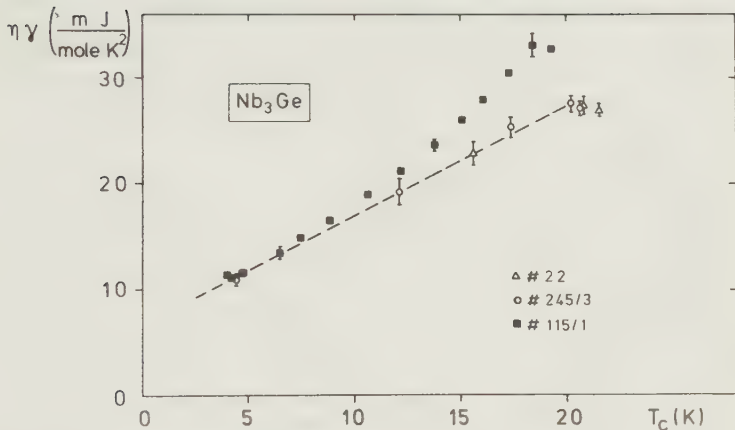


Abb. 35: $\eta\gamma$ berechnet aus der Näherungsformel (15) für die Proben-serien # 22 und # 245/3 (Cosputtering) und # 115/II,1 (Coeva-poration) von Nb_3Ge nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S ; zum Vergleich mit kalorimetrischen Daten, s. Text.

Abb. 36 zeigt Daten von V_3Si , die nach Formel (14) ausgewertet wurden. Die clean-limit Korrekturen sind bis zu großen T_C -Absenkungen herab wirksam. Die "Hanteln" bei den Datenpunkten mit höherem T_C geben die Änderung von γ bei einer Änderung von S/S_F um 10% wieder. Die mit * bezeichneten Datenpunkte nach Neutronenbestrahlung eines V_3Si -Einkristalls von Viswanathan et al., (1978, vgl. auch Guha et al., 1978) sind mit Formel (14) und den Konstanten aus Tabelle 6 aus den H_{C2} '-Daten berechnet worden. Man sieht, daß die γ -Werte sehr gut mit den aus der Auf-tragung der Wärmekapazität C/T gegen T^2 von oberhalb der Sprungtempe-ratur zu $T=0$ extrapolierten Daten (offene Dreiecke) übereinstimmen. Der zweite kalorimetrische Wert bei $T_C=17\text{ K}$ (Δ), bestimmt aus der Entropie-bedingung, liegt deutlich tiefer. Es ist hier anzufügen, daß bei der Extrapolation von $\frac{C}{T}$ keine Korrekturen der starken Kopplung berücksich-tigt wurden (vgl. Vieland, Wicklund, 1968; Allen, 1980). Zusätzlich ist noch ein Magnetfeldwert, gemessen an einem co-verdampften V_3Si -Film eingezeichnet. Besonders bemerkenswert ist hier neben der Überein-

stimmung der magnetischen mit den kalorimetrischen Daten nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen die Abnahme von γ um einen Faktor ≈ 6 bei einer T_C -Absenkung von 17K auf 2K.

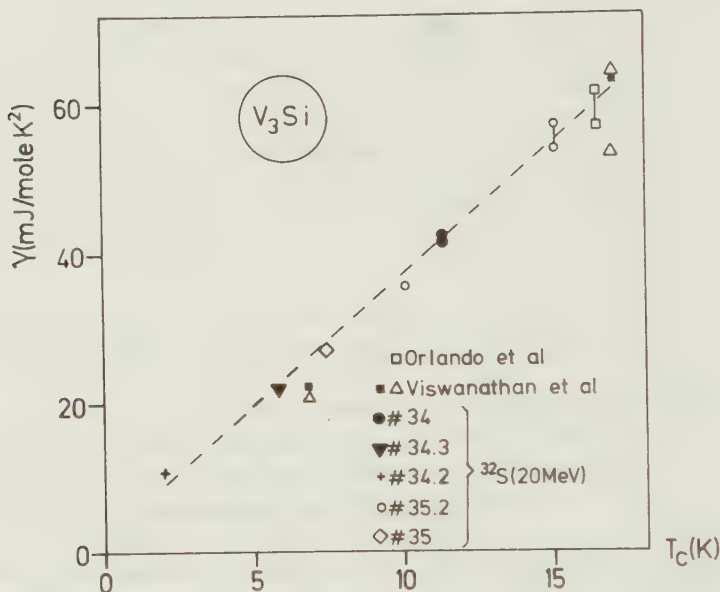


Abb. 36: γ , berechnet aus H_{C2} -Daten nach Gleichung (14) als Funktion von T_C für V_3Si nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S . Zum Vergleich sind einige zusätzliche Daten aus anderen Experimenten eingezeichnet. Weitere Erläuterungen findet man im Text.

Ähnliche Ergebnisse erhält man auch für Nb_3Sn (Lehmann, 1978, s. Abschnitt G1). Hier beträgt die größte Änderung $\gamma(T_C=18\text{K})/\gamma(T_C=3.4\text{K}) \approx 3.5$. Auch hier ist die Abnahme von γ bei der T_C -Absenkung, sei sie durch Bestrahlung oder durch "chemische Fehlordnung" verursacht, mit den kalorimetrischen Daten in guter Übereinstimmung (vgl. Orlando et al., 1979).

Eine ausführliche Diskussion dieses Trends von großer γ -Änderung bei kleinerem Anfangswert der Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ bei V_3Si zu schwächerer Änderung von γ bei sehr starker Elektron-Phonon-Kopplung (Nb_3Ge ; $\gamma(T_C=21.6K)/\gamma(T_C \approx 4K) \approx 2.7$ findet man in Abschnitt G1).

D3) Ergebnisse des isochronen Temperprogramms

Die in A15-Materialien durch Bestrahlung erzeugten Defekte sind raumtemperaturstabil, d.h. es werden abgesehen von möglichen Unterschieden in der Defektproduktion nur geringe Unterschiede zwischen den Bestrahlungsexperimenten bei $\approx$ Zimmertemperatur und den Tieftemperaturbestrahlungen beobachtet (Besslein et al., 1975; Söll et al., 1975; Brown et al., 1978; P. Müller et al., 1978). Erst durch Tempern oberhalb von $\approx 600^\circ\text{C}$ werden die Eigenschaften der Proben vor Bestrahlung wiederhergestellt (Luhman, Sweedler, 1976; Karkin et al., 1976; Dew Hughes et al., 1978; O. Meyer, Linker, 1980; Pflüger, Meyer, 1979).

Bis auf ein Ausheilexperiment nach Tieftemperaturbestrahlung von Nb_3Sn mit Reaktorneutronen (Brown et al., 1978) liegen bisher außer den Erlanger Messungen nach Schwerionenbestrahlung (Besslein et al., 1975, G. Ischenko et al., 1977, P. Müller et al., 1978, 1979) noch keine Daten über Ausheileffekte unterhalb 300K vor. Abb. 37 bestätigt für Nb_3Ge den oben beschriebenen Sachverhalt: Nach einem isochronen Temperprogramm mit einer Auslagerungszeit von 10 min bis 290K werden nur kleine Änderungen von T_C und S_0 beobachtet. H_{C2}' bleibt innerhalb des Meßfehlers nahezu konstant. Trotzdem erhält man zwischen schwacher und starker Schädigung einen überraschenden Unterschied (vgl. Abb. 37):

- Vor Erreichen des T_C -Minimums erhöht sich T_C mit der Tempertemperatur T_A (S_0 fällt): die T_C - S_0 -Korrelation scheint erhalten zu bleiben (oberer Teil der Abb. 37).

- Bei Proben, die bis "jenseits" des T_C -Minimums bestrahlt wurden, fällt T_C mit T_A (S_0 nimmt leicht zu) (unterer Teil der Abb. 37).

Das Ausheilverhalten von T_C und S_0 invertiert sich nahezu stufenlos, wie die Tempermessungen an einer Probe ergaben, die bis kurz "vor" das T_C -Minimum bestrahlt wurde (Abb. 37, Bildmitte). Die Verletzung der T_C - S_0 Korrelation beim Tempern zeigt Abb. 38.

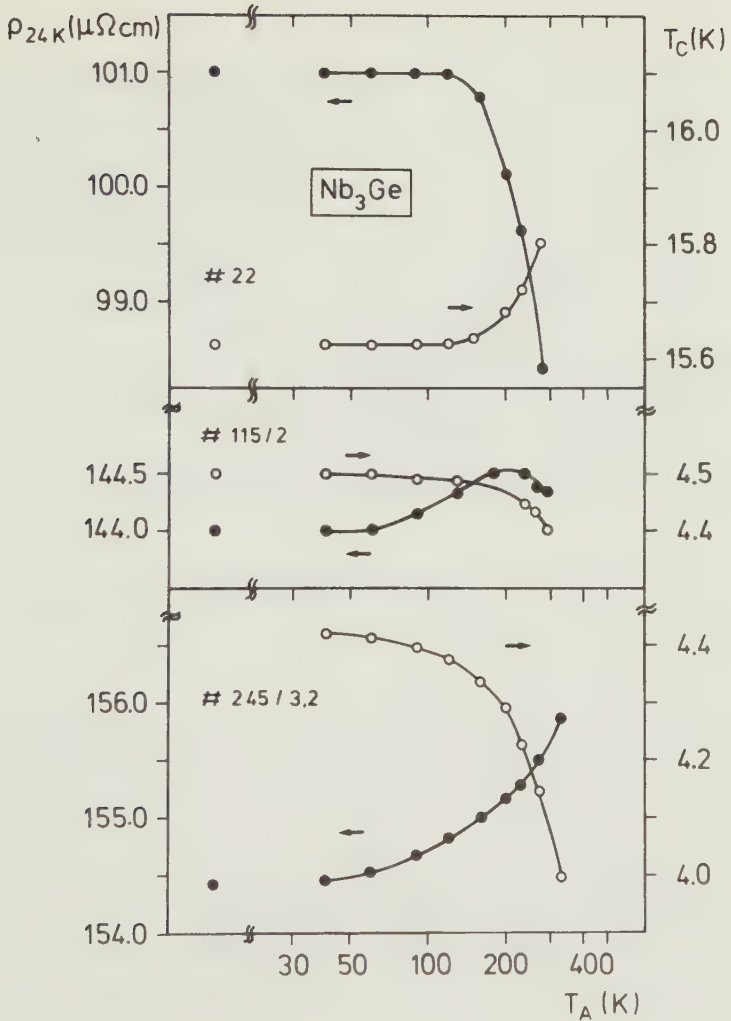


Abb. 37: Ergebnisse des isochronen Temperprogramms mit 20 MeV ^{32}S tief-
temperaturbestrahlter Nb_3Ge -Proben. Die relative Auflösung der
Ordinate ist für alle drei Abschnitte gleich; weitere Erläute-
rungen im Text.

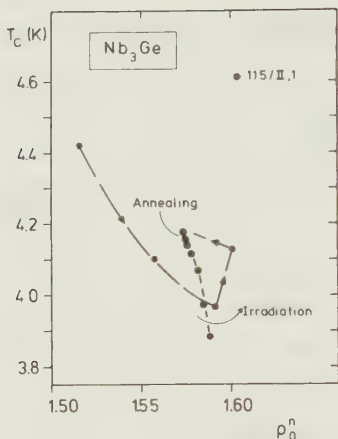


Abb. 38: T_c als Funktion des auf den Wert bei 273K vor Bestrahlung normierten Restwiderstandes einer Nb_3Ge -Probe nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S und nachfolgendem isochronen Ausheilprogramm.

Auch Nb_3Sn und V_3Si (Abb. 39) zeigen ähnliche Ausheil-effekte (Söldner 1980; Adrian et al., 1978). Ohne detailliertes Defektmodell sind die Meßergebnisse schwierig zu deuten. Nimmt man als vorherrschende Defekt-konfiguration Platzwechseldefekte zwischen A-(Nb, V) und B-(Ge, Sn, Si) Gitterplätzen an, (Cox et al., 1976; Sweedler et al., 1978), sollte man erwarten, daß bis zur "Bildungstemperatur" der A15-Phase die in geringer Konzentration vorhandenen Agglomerate von Leerstellen und Zwischen-gitteratomen ausheilen und für die geringen beobachteten Effekte verant-wortlich sind. Die kleine Abnahme der Sprungtemperatur bzw. Zunahme des Restwiderstandes setzt sich bis zu Ausheiltemperaturen von $\approx 550^\circ C$ fort (Pflüger, 1979). Da die mit Röntgendiffraktometrie untersuchten hochbe-strahlten Nb_3Ge -Proben keine A15-Beugungsreflexe mehr zeigten (Tsuei, 1979; vgl. nächster Abschnitt), bietet sich die Möglichkeit, Änderungen der Nahordnung der Atome für die beobachteten Ausheil-effekte verant-wortlich zu machen, wie es für kalt kondensierte, amorphe Nb_3Ge -Schichten

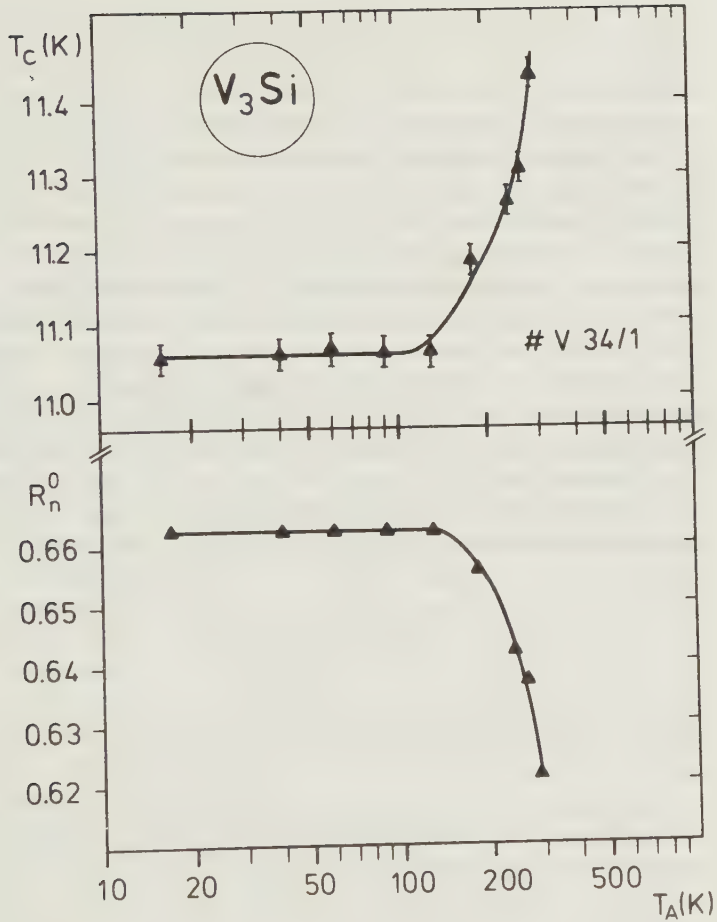


Abb. 39: Sprungtemperatur (obere Hälfte der Abb.) und normierter Restwiderstand (untere Hälfte) einer V_3Si -Probe nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S .

gleicher Zusammensetzung nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S (Bieger et al., 1979) vorgeschlagen wurde. Je nach Lage des doppelten Fermiimpulses $2k_F$ relativ zum Wellenzahlvektor des ersten Maximums der Strukturfunktion $S(k)$ führt eine durch Relaxation der Konfiguration nächster Nachbarn verursachte Verstärkung der Strukturen in $S(k)$ zu einer Zunahme bzw. Abnahme des spezifischen Widerstands. Liegt $2k_F$ in der Nähe des ersten Maximums in $S(k)$, was der gemessene negative Temperaturkoeffizient von $\rho(T)$ annehmen läßt (vgl. Abschnitt D6), so führt die Relaxation beim Tempern unterhalb der "Glastemperatur" zu einer Abnahme von ρ_0 . Da auch gleichzeitig die Gewichtung kleiner Wellenzahlen in $S(k)$ abnimmt, kann damit qualitativ auch die Abnahme bzw. ungefähre Konstanz von T_c als Funktion der Ausheiltemperatur gedeutet werden (Bennemann, 1979; Bieger et al., 1979; eine Zusammenstellung der Eigenschaften hochbestrahlter Proben befindet sich in Abschnitt D6)). Ohne genaue Kenntnis der Defektstruktur des fehlgeordneten Al₅-Gitters bzw. der Anordnung nächster Nachbarn bei den stark geschädigten Proben sind detailliertere Aussagen über die Ausheileffekte allerdings kaum möglich.

D4) Gitterkonstanten von Nb₃Sn und Nb₃Ge

An einigen Nb₃Sn- und Nb₃Ge-Proben (vgl. Tabellen 1 und 2) wurde der Gitterparameter a_0 der A15 Struktur mit einem Röntgendiffraktometer (Bragg-Brentano-Geometrie) bzw. einer 114mm-Dünnschichtkamera (Seemann-Bohlin-Geometrie) gemessen. Die Proben wurden mit 20 bzw. 30 MeV ³²S bei tiefen Temperaturen bestrahlt und bis $\approx 400^\circ\text{C}$ getempert. Abb. 40 zeigt einen Ausschnitt aus einer Diffraktometerkurve für Nb₃Sn, aufgenommen in Bragg-Brentano Geometrie. Dünnere Schichten konnten mit befriedigender Genauigkeit nur mit einer speziellen Dünnschichtkamera in Guinier-Geometrie mit Seemann-Bohlin-Fokussierung untersucht werden (Feder, Berry, 1970). Da die (monochromatisierte) Röntgenstrahlung hier unter einem festen Einfallswinkel ($\approx 5^\circ - 10^\circ$) relativ zur Probenoberfläche einfällt, vergrößert sich mit wachsendem Streuwinkel der Winkel zwischen dem reziproken Gittervektor der Bragg-Reflexe und der Oberflächennormale der untersuchten dünnen Schicht. Daher "mißt" jeder Reflex Gitterparameter, Größe und Anzahl der kohärent gebeugten Bereiche im Gegensatz zur üblichen Bragg-Brentano-Geometrie, wo nur Netzebenen, die parallel zur Probenoberfläche orientiert sind, zur gebeugten Intensität beitragen (vgl. Mayer, Tu, 1974). Nach Eliminierung instrumentell bedingter Fehler können aus der Winkelabhängigkeit der Gitterkonstanten sog. thermische Verspannungen, die der Dehnung bzw. Stauchung der Filme durch die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Probe und Substrat nach dem Abkühlen von der Herstellungstemperatur auf Raumtemperatur entsprechen, und sog. intrinsische Verspannungen, die als Sammelbegriff die über die bekannte Winkelabhängigkeit der thermischen Verspannungen hinaus noch vorhandenen Abweichungen bezeichnen. Unter der Annahme, daß alle Kristallitorientierungen gleichverteilt sind, folgt aus Summriebetrachtungen, daß für einen Winkel $\varnothing = 45^\circ$ zwischen Oberflächennormale der Probe und reziprokem Gittervektor des Bragg-Reflexes Verspannungen ohne Einfluß auf die gemessene Gitterkonstante sind. Korrigierte Werte von a_0 sind also nach Ausgleichsrechnung der Meßwerte von a_0 als Funktion des Streuwinkels als Wert der Fitfunktion bei $\varnothing = 45^\circ$ zu bestimmen (Haase, 1978, 1980; Haase et al., 1979).

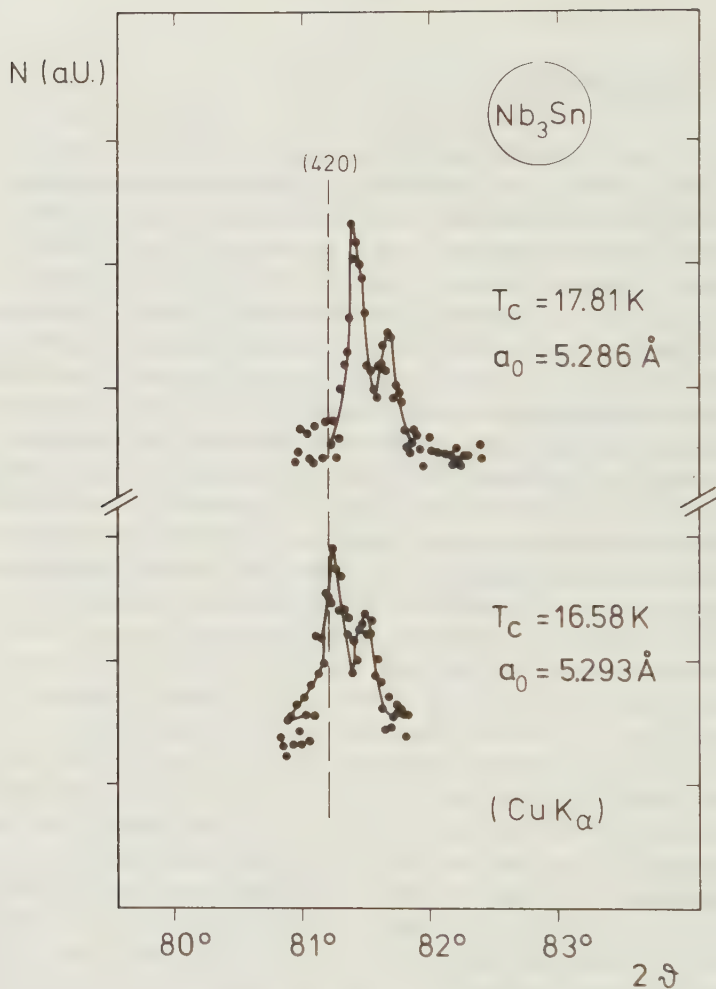


Abb. 40: Zählrate als Funktion des Streuwinkels für den (420) Röntgenreflex von 4 μ -Nb₃Sn Diffusionsschichten auf Nb-Träger. Obere Hälfte der Abbildung: unbestrahlte Probe; untere Hälfte: nach Bestrahlung mit 30 MeV ³²S bei tiefer Temperatur und Ausheilung bis $\approx 40^\circ\text{C}$. Die Doppelpeaks werden durch die unterschiedliche Dispersion von K α_1 und K α_2 bewirkt.

Die Aufnahmen von den Nb₃-Sn- und Nb₃-Ge-Dünnschichten wurden von E.L. Haase (Institut für Angewandte Kernphysik der KfK Karlsruhe) mit einer Seemann-Bohlin -Kamera (monochromatisierte CuK_α -Strahlung) gemacht. Die Ergebnisse sind zusammen mit den Meßwerten aus den Bragg-Brentano-Diffraktometerkurven in Abb. 41 gezeigt. Bei den beiden mit "a" bezeichneten Nb₃Ge-Proben wurden keine A15-Reflexe mehr beobachtet (Tsuei, P. Müller, 1979). Bei hoher Schädigung verschwinden die Beiträge der intrinsischen Verspannungen zur Gitterkonstanten, was auf eine Homogenisierung des "Gefüges" dieser Proben hindeuten könnte. Die Ergebnisse der Röntgenuntersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die T_C-Reduktion durch Bestrahlung ist von einer Gitterexpansion begleitet. Die relative Gitteraufweitung beträgt maximal $\approx 1\%$ bei Nb₃Ge und 0.6% bei Nb₃Sn in guter Übereinstimmung mit den Resultaten von Sweedler et al. (1978) und Bauer et al. (1975) nach Bestrahlung mit schnellen Reaktor-neutronen und von Poate et al. (1975, 1976) nach Bestrahlung mit 2 MeV $^4\text{He}^+$ bei Raumtemperatur.
- Bei Nb₃Ge-Proben, die bis zum Minimum der T_C-Dosiskurve und darüber hinaus bestrahlt wurden, konnten keine A15-Röntgenreflexe mehr gefunden werden, während nach $^4\text{He}^+$ -Bestrahlung die A15-Struktur auch in der T_C-Sättigung noch erhalten zu bleiben scheint, wenngleich die Intensität der höherindizierten Reflexe stark reduziert ist. Cox et al. (1979) beobachteten nach Bestrahlung von CVD-Nb₃Ge mit $6.5 \cdot 10^{19} \text{ n (E > 1 MeV)/cm}^2$, daß der größte Teil ihrer Probe in nichtkristalliner Form vorliegt. T_C-Sättigung scheint also nicht notwendig eine Folge der vollständigen Amorphisierung zu sein. Im Grenzwert hoher Bestrahlungsdosen sollte jedoch abhängig vom Projektil ein Übergang kristallin-amorph stattfinden. Das experimentelle Material ist jedoch zum gegenwärtigen Zeitpunkt noch zu unvollständig, um endgültige Schlüsse zu ziehen. Weitere Untersuchungen sind daher notwendig.

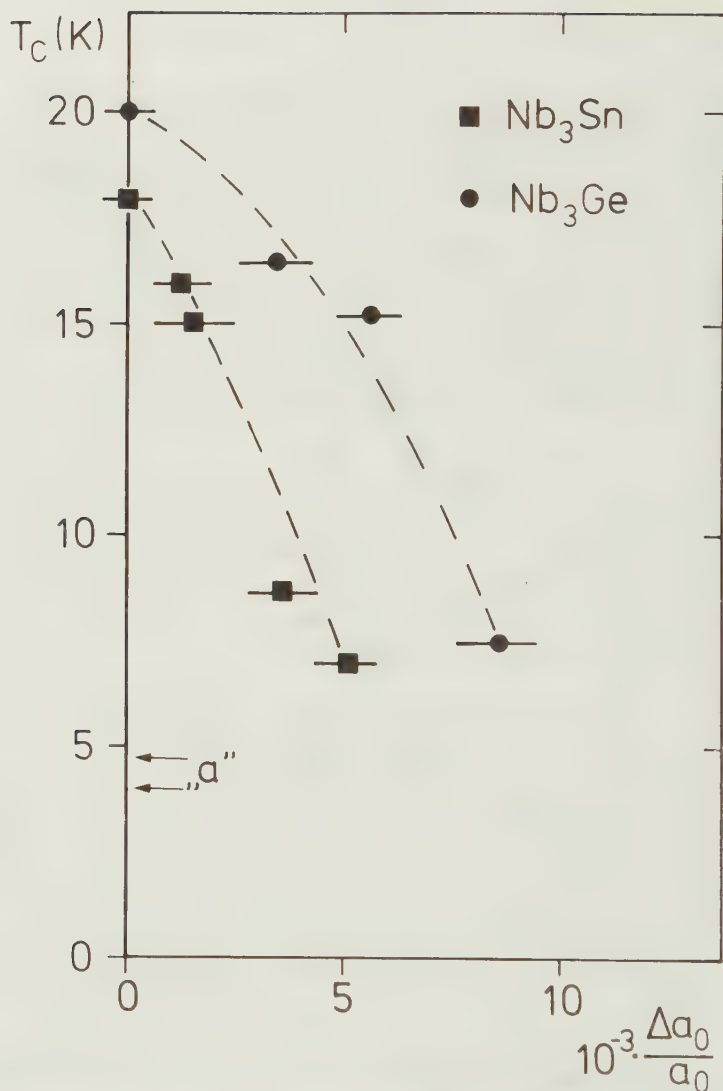


Abb. 41: T_C als Funktion der relativen Gitteraufweitung für Nb_3Ge und Nb_3Sn nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20-30 MeV ^{32}S und nachfolgender Erholung bis $\approx 40^\circ\text{C}$. Die beiden mit "a" bezeichneten Nb_3Ge -Proben wurden bis ins Minimum bzw. bis zur Sättigung der T_C -Dosiskurve bestrahlt und zeigten in der Diffraktometerkurve keine A15-Reflexe mehr.

- Die in Abb. 41 gezeigte Abhängigkeit von T_c von der relativen Gitteraufweitung für Nb_3Ge wird innerhalb des Homogenitätsbereichs der A15-Struktur auch bei Variation der Zusammensetzung in guter Übereinstimmung mit den Bestrahlungsdaten gefunden. (Rogowski, Roy, 1976; Haase et al., 1979). Diese Analogie führte Noolandi und Testardi (1977) nach ausführlichen Vergleichen von Proben unterschiedlicher Herstellungsgeschichte (Nichtstöchiometrie, Wasserstoffbeladung, Bestrahlung) zu dem Schluß, daß eine universelle Korrelation von T_c mit a_0 als Folge eines "universellen Defektverhaltens" für A15-Verbindungen anzunehmen sei. Pfister (1965) und Bode und Uzel (1965) fanden jedoch für CVD- Nb_3Sn mit Nb-Anteilen von 75%-80% neben der T_c -Absenkung eine Abnahme von a_0 mit steigendem Nb-Überschuß. Bruning (1967) beobachtete für V_3Si bei V-Überkonzentration einen gegenüber Bestrahlung erheblich größeren Zuwachs von a_0 . Die Gitterparameteränderung bei A-Atom-Überkonzentration scheint damit eher vom Radienverhältnis der A- und B-Atome bestimmt zu sein; a_0 ist also keine geeignete "Abszisse" für eine allgemeinere Korrelation für A15-Verbindungen verschiedener Herstellungsgeschichte. Abgesehen von der Unvollständigkeit der experimentellen Information läßt sich jedoch folgender Trend feststellen: Bei ähnlichem Betrag der T_c -Absenkung ist $\frac{\Delta a}{a} (Nb_3Ge) > \frac{\Delta a}{a} (Nb_3Sn) > \frac{\Delta a}{a} (V_3Si)$.

D5) Widerstands-Temperaturcharakteristik $\rho(T)$ nach Ausheilung bis zu Raumtemperatur.

Vor Beginn der Bestrahlung und nach Ende des isochronen Temperprogramms wurde $\rho(T)$ von jeder bestrahlten Probe am Bestrahlungskryostaten gemessen. Ein repräsentativer Teil der Ergebnisse ist in den Abb. 42-44 gezeigt. Die Charakteristika dieser $\rho(T)$ -„Leitern“ sind für alle drei untersuchten Materialien so ähnlich, daß sie in den folgenden Punkten gemeinsam zusammengefaßt werden können:

- Der thermische Anteil des Widerstands nimmt mit zunehmender Schädigung stark ab, die Matthiessensche Regel wird also verletzt.
- Wie genauere Analysen (vgl. Abschnitt F) zeigen, bleibt die typische Kurvenform ("Woodard-Cody-Anomalie") bis zu großen T_C -Absenkungen erhalten. Der Wendepunkt der Kurven bleibt ungefähr bei der jeweils gleichen Temperatur.
- Bei hohem Schädigungsgrad findet ein stetiger Übergang von schwach positiven zu negativen Temperaturkoeffizienten statt. Dieser Übergang fällt mit dem Beginn der Sättigung der T_C -Dosiskurven zusammen (Abb. 45). Kurz vor der T_C -Sättigung werden bei V_3Si Widerstandsminima beobachtet. Diese Minima wurden auch von Testardi et al. (1976) nach $^4He^+$ -Bestrahlung beobachtet und dürften auf die gegenüber Nb_3Sn und Nb_3Ge wesentlich höhere mittlere Phononenfrequenz von V_3Si zurückzuführen sein (vgl. Abschnitt B6). Auch bei V_3Si werden zusammen mit der T_C -Sättigung negative Temperaturkoeffizienten gemessen (Söldner, 1980).
- Die Sättigungswerte von ρ nach Bestrahlung und der Hochtemperatursättigungswert ungeschädigter Proben liegen im gleichen Bereich ($\approx 130-160 \mu\Omega cm$) (vgl. Fisk, Webb, 1976).
- Wie die Untersuchungen von Testardi et al. (1977), Lutz et al. (1976) und Gurvitch et al. (1979) nach $^4He^+$ -Bestrahlung und von Viswanathan und Caton (1978, 1978a) und Karkin et al. (1979) nach Neutronenbestrahlung jeweils verschiedener der hier behandelten Substanzen ergeben haben,

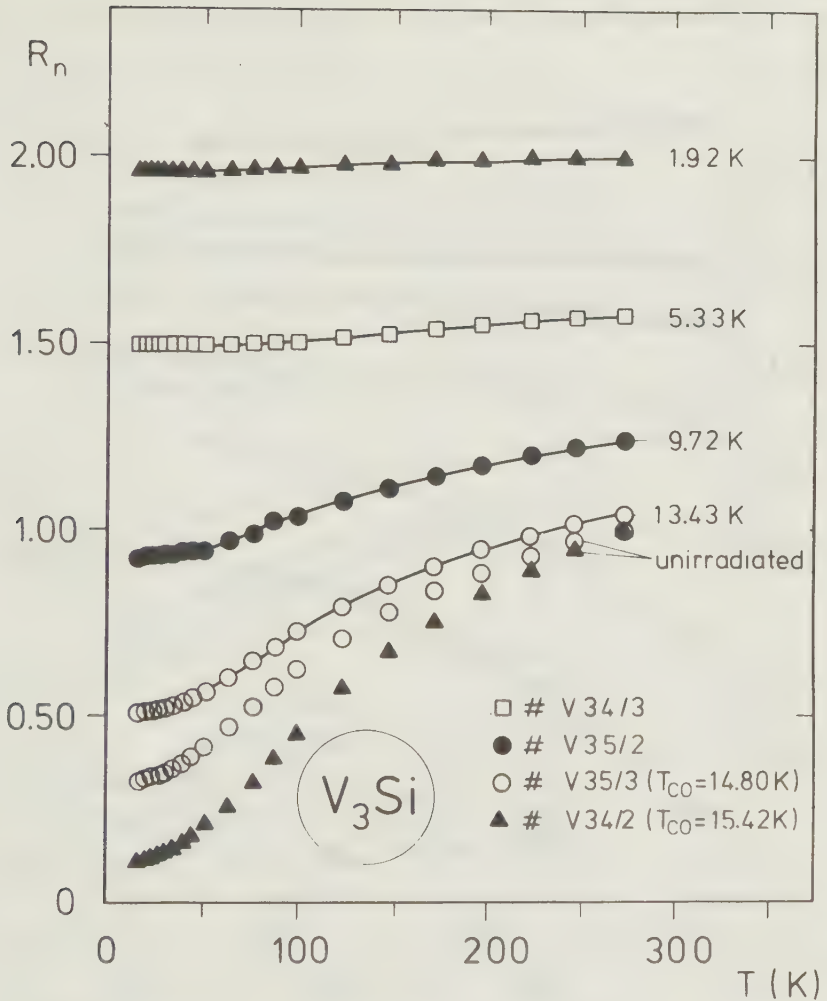


Abb. 42: Normierter Widerstand R_n als Funktion der Temperatur für V_3Si nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{16}O und nachfolgender Ausheilung bis $\approx 40^\circ C$. Die T_C -Werte der Proben sind neben den Kurven angegeben. Die Widerstandswerte sind auf den Wert bei 273K der unbestrahlten Proben normiert.

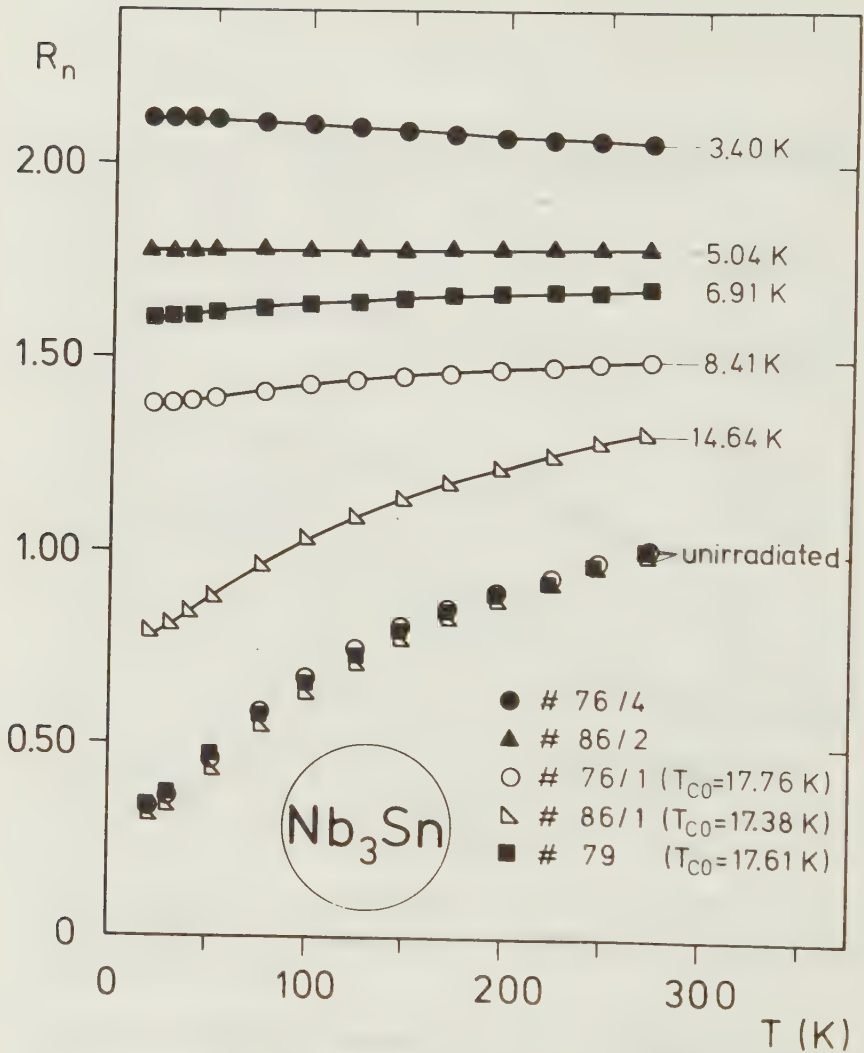


Abb. 43: Widerstands-Temperaturcharakteristik verschieden geschädigter Nb_3Sn -Proben; für weitere Erläuterungen vgl. Abb. 42.

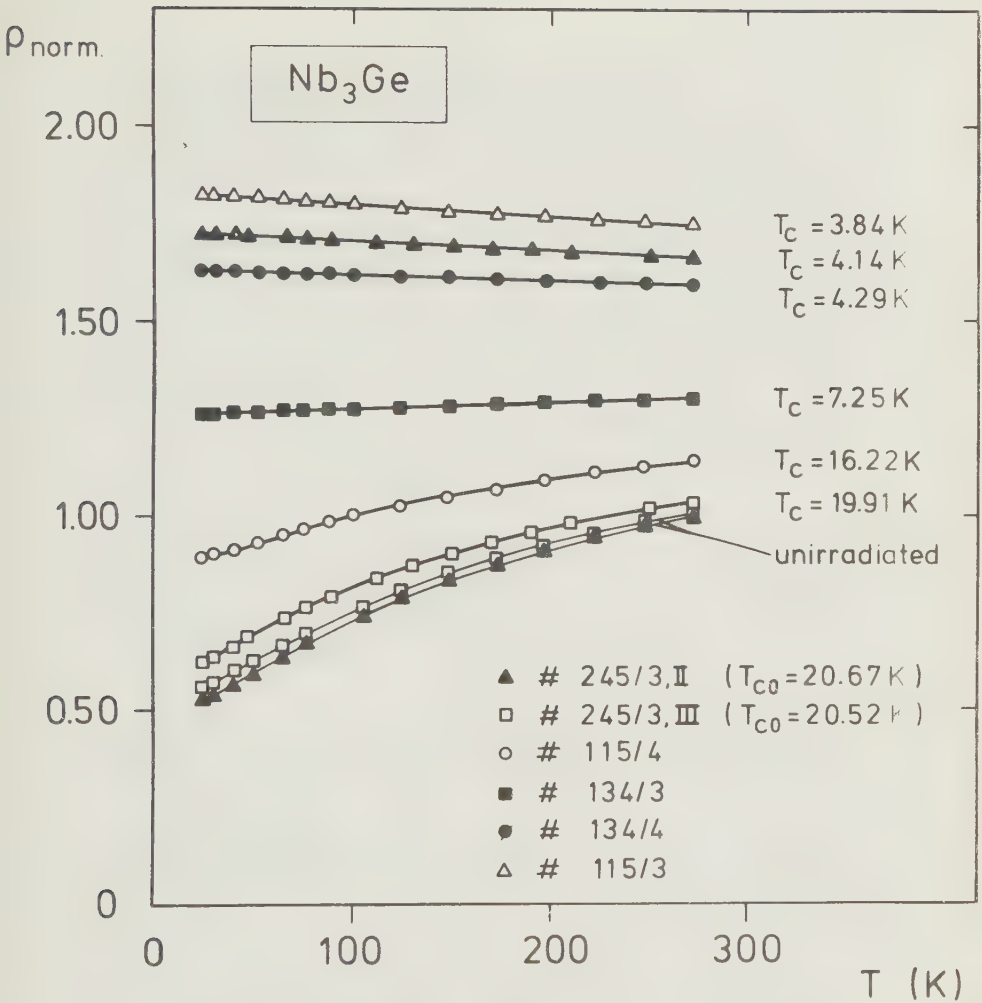


Abb. 44: Widerstands-Temperaturcharakteristik für Nb₃Ge mit T_C als Kurvenparameter; Widerstandsnormierung und weitere Erläuterungen s. Abb. 42 und 43.

sind die oben beschriebenen Eigenschaften von $\varrho(T)$ weitgehend projektil-unabhängig: der Verlauf von $\varrho(T)$ ist durch den Wert von ϱ_0 festgelegt. Ähnliche Ergebnisse wurden auch an thermisch fehlgeordneten A15-Verbindungen erzielt (Flükiger et al., 1979).

Eine quantitative Analyse der Daten im Rahmen verschiedener Modelle und eine Diskussion möglicher Ursachen für die Sättigung bzw. das Fehlen einer Matthiessenschen Regel werden im Abschnitt F durchgeführt.

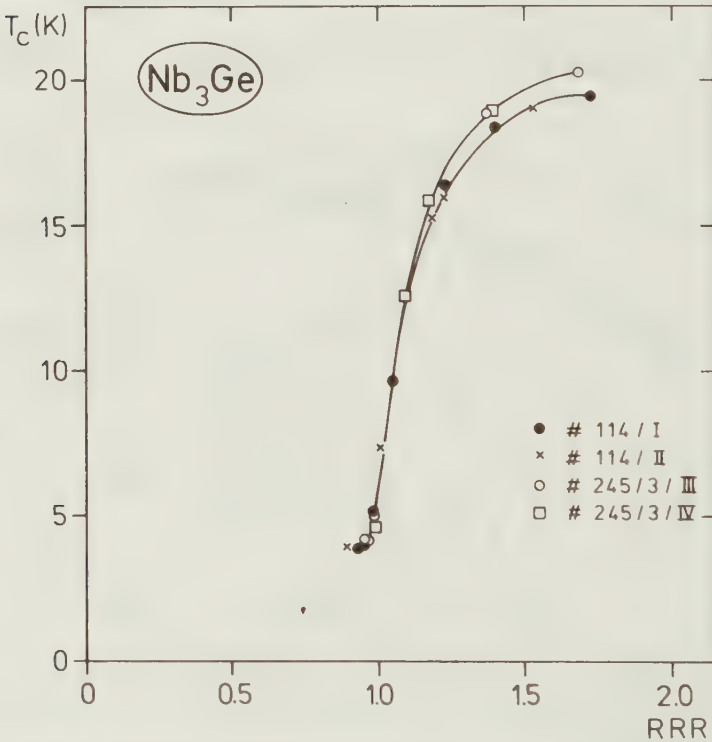


Abb. 45: Korrelation zwischen T_C und Restwiderstandsverhältnis für Nb_3Ge nach Bestrahlung mit 20.3 MeV ^{32}S bei $T \approx 300K$. $RRR < 1$ spiegelt den negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands wieder.

D6) Hochdosisbereich und Sättigungsphänomene

Obwohl nicht eindeutig feststeht, daß die T_C -Sättigung von einer Amorphisierung der Proben begleitet wird (vgl. Abschnitt D4), zeigen viele Eigenschaften hochdosisbestrahlter Schichten große Ähnlichkeit mit dem Verhalten kalt kondensierter, amorpher Nb_3Ge -Proben.

Die Abbildungen 46 und 47 zeigen den Hochdosisbereich von T_C für Nb_3Ge und Nb_3Sn (vgl. Ischenko et al., 1977). Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- T_C -Minimum und Wiederanstieg um 200-500 mK scheinen (bis $\approx 300K$) unabhängig von der Bestrahlungstemperatur zu sein.
- Die Breite des resistiven Phasenübergangs durchläuft ein flaches Maximum. Dieser Effekt wurde an verschiedenen präparierten Nb_3Ge - und Nb_3Sn -Schichten beobachtet, fehlt aber bei V_3Si (vgl. Ischenko et al., 1977; Lehmann 1978; Adrian et al., 1978; Söldner, 1980).
- Parallel zum T_C -Minimum durchläuft ρ ein kleines Maximum bei Nb_3Ge (vgl. Abb. 28). Bei Nb_3Sn und V_3Si setzt die ρ -Sättigung erst bei wesentlich höheren Bestrahlungsdosen ein (Lehmann, 1978, Söldner, 1980).
- Beim Tempern nehmen Sprungtemperatur und Phasenbreite bis unter den Wert im Minimum ab (vgl. Abb. 37), der Restwiderstand nimmt zu (vgl. Abb. 37, 38).
- Negative Temperaturkoeffizienten des Widerstands werden beobachtet.

Dem seien folgende Beobachtungen von kalt kondensiertem, amorphem Nb_3Ge gegenübergestellt:

- Der T_C -Wert ist von gleicher Größenordnung (s. Tabelle 7).
- Der $\rho(T)$ -Verlauf ist dem der hochbestrahlten Proben sehr ähnlich (Abb.48).

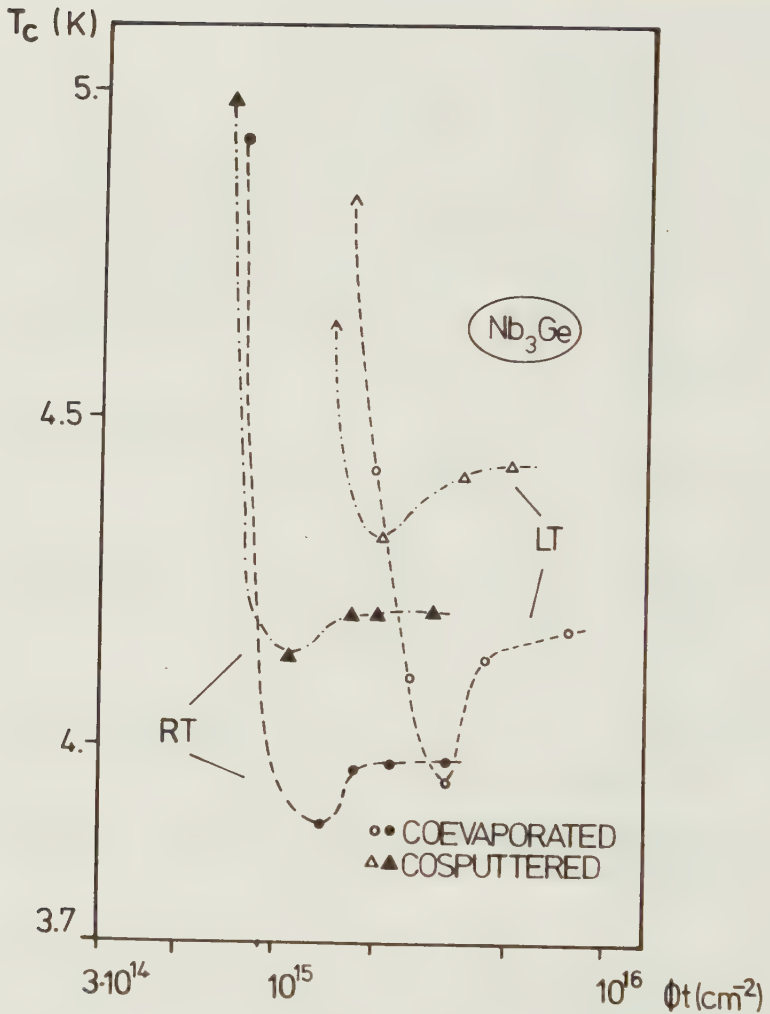


Abb. 46: T_c -Dosiskurven für Nb $_3$ Ge im Bereich der T_c -Sättigung. Geschlossene Symbole: Zimmertemperaturbestrahlung (RT) mit 20.3 MeV ^{32}S ; offene Symbole: Tieftemperaturbestrahlung (LT) mit 20 MeV ^{32}S . Man beachte den unterschiedlichen Dosiswert des T_c -Minimums und die verschiedenen T_c -Sättigungswerte.

- Die γ -Werte von 12 ± 2 (mJ/molK²) (Tsuei et al., 1978) stimmen im Rahmen des Meßfehlers gut mit dem Sättigungswert von 11-13 mJ/mol K² der bestrahlten Proben überein (vgl. Abschnitt D2).

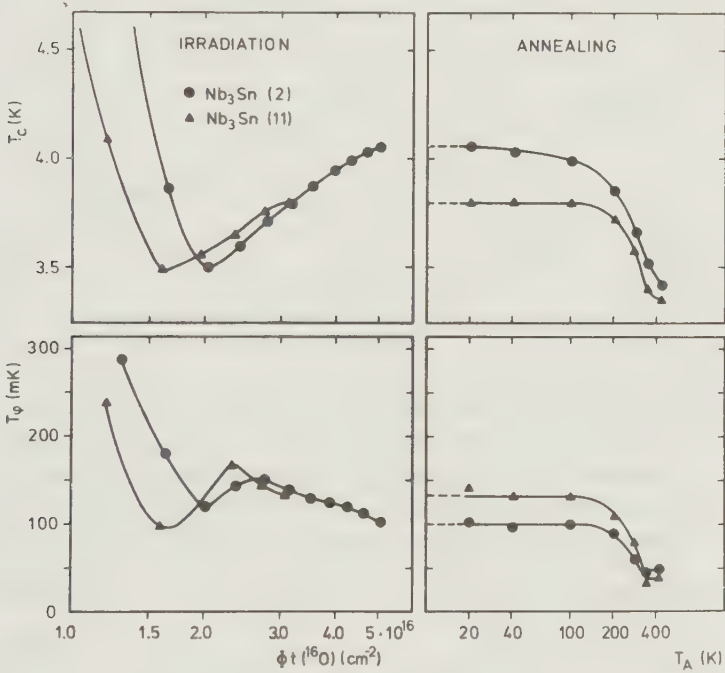


Abb. 47: T_c und T_ϕ als Funktion der Dosis nach Tieftemperaturbestrahlung mit 25 MeV ¹⁶O bzw. als Funktion der Auslagerungstemperatur eines isochronen Temperprogramms (10 min) für CVD-Nb₃Sn auf Hastelloy-Träger.

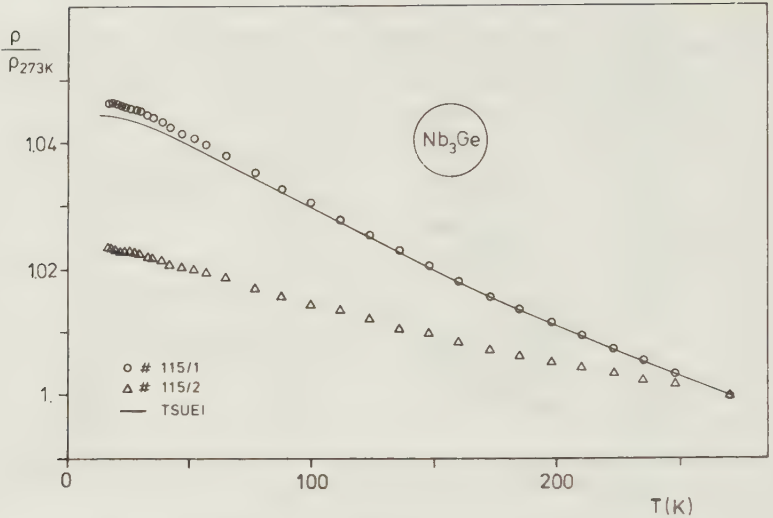


Abb. 48: Vergleich der Widerstands-Temperaturcharakteristiken hochbestrahlter A15-Proben (Punkte) mit einer von Tsuei (1978) an amorphem Nb_3Ge gemessenen Kurve (durchgezogene Linie). Die Widerstände sind auf den Wert bei Raumtemperatur normiert. # 115/II,1 wurde bis zur T_C -Sättigung, # 115/II,2 bis zum T_C -Minimum bestrahlt.

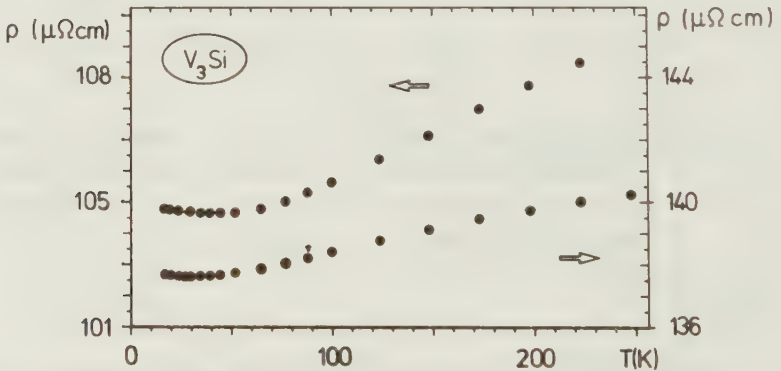


Abb. 49: Minima im Temperaturverlauf des Widerstands stark geschädigter V_3Si -Proben. Die Proben hatten Sprungtemperaturen von 5.33K/obere Kurve, linke Ordinate und 1.92 K (untere Kurve, rechte Ordinate). Der Vorzeichenwechsel im Temperaturkoeffizienten kann als Addition einer "amorphen" Kurve mit einer "kristallinen" Kurve gedeutet werden und wird bei V_3Si deswegen sichtbar, weil der stärkste Anstieg von ρ im "kristallinen" Fall im Vergleich zu Nb_3Sn und Nb_3Ge erst bei wesentlich höheren Temperaturen einsetzt.

Projektil	Präparation	T _{IRR} (K)	T _{c,sat.} (K)	Referenz	
n	CVD	340	3.2	Sweedler et al., 1978	
α (2 MeV)	Cosputtering	300	3.4	Poate et al., 1975, 1976	
$^{16}_O$ (12.5 MeV)	Cosputtering	30	4.48 (4.12)	#82	diese Arbeit; P. Müller et al., 1978, 1979
$^{32}_S$ (20 MeV)	Cosputtering	30	4.43 (4.14)	#245/3,II	
	Coevaporation	30	4.17 (3.88)	#115/II,1	
	Cosputtering	300	4.2	#245/3,III	
	Coevaporation	300	3.97	#114/II	
Cosputtering auf 78K-Substrat			3.8-4.2	Kosinski, 1980	
			3.3-3.6	Johnson, Tsuei, 1976; Tsuei et al., 1977	

Tabelle 7: T_c -Sättigungswerte von Nb_3Ge nach Bestrahlung mit verschiedenen Projektilen. Zum Vergleich werden Sprungtemperaturen kalt kondensierter, amorpher Schichten mit gleicher Zusammensetzung angegeben. Die T_c -Werte der tieftemperaturbestrahlten Proben nach Auslagern bei Raumtemperatur sind eingeklammert. T_{IRR} : Bestrahlungstemperatur.

-Bei Tieftemperaturbestrahlung amorpher Schichten mit 20 MeV ^{32}S wird ein T_c -Anstieg ähnlicher Größe beobachtet (Bieger et al., 1979).

-Die T_c - S_0 Korrelation der bestrahlten, amorphen Schichten beim Tempern bis zu Raumtemperatur ist gut mit den Ergebnissen hochbestrahlter A15-Proben vergleichbar (Abb. 50) (vgl. Bieger et al., 1979).

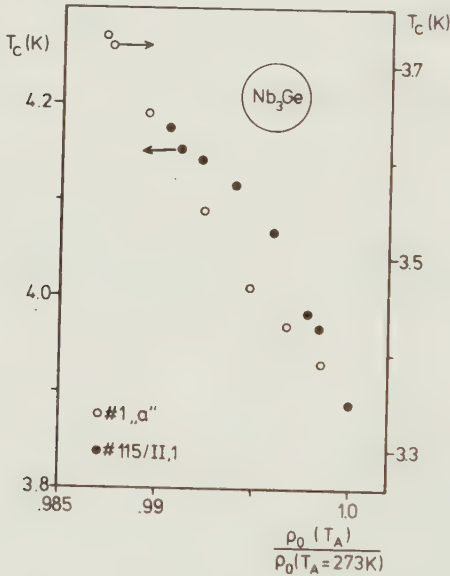


Abb. 50: Vergleich der T_c - S_0 Korrelation beim isochronen Temperprogramm zwischen einer hochbestrahlten amorphen (Probe 1) und einer stark geschädigten A15-Probe (Probe 115/II,1). Beide Proben wurden mit 20 MeV ^{32}S bei tiefen Temperaturen bestrahlt. Die Widerstandswerte sind auf den Restwiderstand nach der 273K-Ausheilstufe normiert.

Obwohl Nb_3Sn und V_3Si im stark geschädigten Zustand ähnliche Ergebnisse liefern wie Nb_3Ge , lassen sich kaum Parallelen zum Verhalten amorpher Schichten ziehen, da solche Filme durch kalte Kondensation noch nicht dargestellt (Nb_3Sn), bzw. noch nicht auf Supraleitung unterhalb von 4.2K (V_3Si) untersucht worden sind (Tsuei, 1979 a).

Trotzdem sind Supraleitung und Widerstands-Temperaturcharakteristik gut mit den Vorstellungen, die für amorphe Legierungen entwickelt wurden, zu deuten (vgl. Ziman, 1960; Bennemann, 1979). Eine mögliche Deutung des Ausheilverhaltens wurde bereits angegeben (vgl. Abschnitt B4). Das Absinken des spezifischen Widerstands mit der Temperatur kann ebenfalls auf eine Verschmierung der Strukturfunktion $S(k)$ zurückgeführt werden, was im Zimanschen (1960) Modell des spezifischen Widerstands von flüssigen Metallen je nach Lage des Maximums von $S(k)$ relativ zu $2k_F$ den gemessenen Betrag der Widerstandsänderung liefern kann (vgl. Bieger et al., 1979). Da jedoch die hier benutzten Modelle der Elektronenstruktur und der supraleitenden Eigenschaften zwischen mikrokristallin bzw. stark fehlgeordnet kristallin und amorph im Sinne z.B. des Modells der statistisch dichtesten Packung harter Kugeln (vgl. Jansen et al., 1980) keinen prinzipiellen Unterschied machen, scheint die vollständige Amorphisierung der hochbestrahlten A15-Proben keine notwendige Voraussetzung für das beobachtete Verhalten zu sein. Bessere Informationen über den Übergang kristallin A15-amorph sollten erst bei weiteren Experimenten gewonnen werden.

E) Defektproduktion und Anmerkungen zur Struktur der Gitterfehler

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse der Schwerionenbestrahlung bezüglich Defektproduktion, Effektivität der Schädigung und Struktur der Defekte mit den anderen bekannten Bestrahlungsexperimenten mit $n(E > 1 \text{ MeV})$, α (2-3 MeV), e (2 MeV) und Schwerionen mit Implantatorenergien (He, Ar, Kr mit 200-600 keV) verglichen werden. Eine geeignete Normierung gewinnt man aus dem Vergleich der pro Targetatom vom Projektil auf das primäre Rückstoßatom (PKA) im Mittel übertragenen Energie $\hat{E}$. Zum Vergleich der Effektivität der Defektproduktion werden die einfachen Modelle von Kinchin und Pease (1955, 1955a) für die Produktion von Frenkeldefekten und von Aronin (1954) für die Anzahl der Platzwechseldefekte pro Frenkeldefekt für A_3B -Verbindungen herangezogen.

E1) Defektproduktion für T_c und S_0 ; Vergleich mit anderen Bestrahlungsexperimenten

Defektproduktion

Ausgangspunkt ist der differentielle Rutherford-Verlagerungswirkungsquerschnitt für geladene Teilchen:

$$\sigma_{\text{PKA}}(E, T) = \frac{(Z_1 Z_2 e^2)^2}{E} \cdot \frac{M_1}{M_2} \cdot \frac{1}{T^2} \quad (16)$$

(Alle Angaben im Laborsystem)

Z_1, M_1 : Ordnungszahl und Massenzahl von Projektil (Index 1) und Target (Index 2)

E : Energie des Projektils

T : Übertragene Energie

Der im Mittel pro Targetatom auf ein primäres Rückstoßatom (PKA) übertragene Energiebetrag ist:

$$\hat{E} = \int_{T_D}^T T \cdot \sigma(T) dT \cdot \phi t \quad (17)$$

$$T_m : \frac{4M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cdot E \quad \text{maximal übertragbare Energie}$$

T_D : Schwellwertenergie für die Verlagerung eines Atoms von seinem Gitterplatz.

Zweckmäßigerweise zerlegt man (17) in das Produkt

$$\begin{aligned} \hat{E} &= \hat{T} \cdot n_{PKA} \cdot \varnothing t & (18) \\ \text{mit } \hat{T} &= \int_{T_D}^{T_m} T \varnothing(E, T) dT / \int_{T_D}^{T_m} \varnothing(E, T) dT \end{aligned}$$

mittlere übertragene Energie beim Stoß

$$\text{und } n_{PKA} = \int_{T_D}^{T_m} \varnothing(E, T) dT : \text{Zahl der primären Verlagerungen pro Targetatom}$$

Tabelle 8 enthält T_D , T_m , $\hat{T}$ und n_{PKA} für die verwendeten Projektil-Target-Kombinationen. T_m und n_{PKA} wurden dabei über die 3:1-Zusammensetzung der A_3 -B-Verbindungen gemittelt. Abb. 51 zeigt die auf die Differenz von T_C -Startwert und T_C -Sättigungswert normierte T_C -Abnahme als Funktion von E . Einen Teil der Erlanger Daten findet man in B. Besslein et al., (1975), G. Ischenko et al., (1977), P. Müller et al., (1978, 1979), H. Adrian et al., (1978), M. Lehmann (1978) und C. Nölscher (1980). Die Daten der Arbeitsgruppe bei Bell Labs. wurden der Arbeit von Poate et al., (1976), die Brookhaven-Daten der Arbeit von Wiesman et al., (1978) entnommen. Ein Vergleich mit Neutronendaten von Nb_3Sn wurde von Söll et al., (1976) und G. Ischenko et al., (1977) durchgeführt und zeigte in der Dosis-bzw. $\hat{E}$ -Skalierung recht gute Übereinstimmung mit den Ionendaten. Angesichts der von vielen Autoren angegebenen großen Dosismeßfehler sollte in Abb. 51 die Übereinstimmung gerade der Daten an den drei verschiedenen Verbindungen V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge als gut zu bezeichnen sein. Sweedler et al., (1978) finden auch für Neutronenbestrahlung von Nb_3Al , Nb_3Ga und Nb_3Pt eine gute Skalierbarkeit der relativen T_C -Absenkung bezüglich der n-Dosis. Die dort mitgeteilte Abweichung von V_3Si trifft nach Abb. 51 für geladene Teilchen

Material	Projektil	E (MeV)	T _D (MeV)	T _m (MeV)	$\hat{T}$ eV	n _{PKA} (10 ⁻¹⁸ cm ²)	$\hat{E}/\varnothing t$ (10 ⁻¹⁵ eV cm ²)
V ₃ Si	³² S	20	34	19.19	450	7.6	3.43
Nb ₃ Sn	³² S	20	36	14.77	465	14.1	6.56
Nb ₃ Ge	³² S	20	36	15.67	467	12.8	5.97
Nb ₃ Sn	¹⁶ O	25	36	12.02	458	1.41	0.644
Nb ₃ Ge	¹⁶ O	125	36	6.54	436	2.56	1.11
V ₃ Si	⁴ He ⁺	2	34	0.62	334	0.151	0.0504
Nb ₃ Sn	⁴ He ⁺	2	36	0.30	325	0.275	0.0893
Nb ₃ Ge	⁴ He ⁺	2	36	0.34	329	0.250	0.0821

Tabelle 8: Daten zur Verlagerung von Gitteratomen in A15-Verbindungen. Die angegebenen Werte wurden aus den im Text angegebenen Formeln berechnet und über die 3:1-Stöchiometrie gemittelt. Die angegebenen Verlagerungsenergien sind die experimentellen Werte von V bzw. Nb (Mitchell et al., 1975).

nicht zu.

Die einzige Kurve, die in Abb. 51 von den anderen Experimenten stark abweicht, ist die Bestrahlung von Nb₃Ge bei Raumtemperatur von Poate et al., (1976). Eine ähnliche Verstärkung der Defektproduktion wurde auch nach Schwerionenbestrahlung bei ≈300K gefunden (vgl. Abb. 46).

Tiefemperaturbestrahlung von Nb_3Ge mit α -Teilchen zeigt keine solchen Unterschiede (Wiesmann et al., 1978). Da bei Nb-Sn-Schichten bei Elektronenbestrahlung zwischen 300°C und 600°C schon Reaktion zu $\text{Al}_5\text{-Nb}_3\text{Sn}$ einsetzt (Snead, Suenaga, 1980), dürften für die Erhöhung der Bestrahlungseffektivität bei Zimmertemperatur wegen der Instabilität der $\text{Al}_5\text{-Nb}_3\text{-Zu}$ -Zusammensetzung von Nb_3Ge auch hier bestrahlungsinduzierte Diffusionseffekte verantwortlich zu machen sein. Die beiden anderen Verbindungen zeigen keine signifikanten Unterschiede zwischen Tieftemperatur- und Zimmertemperaturbestrahlungen.

Da auch die Elektronenbestrahlung von Nb_3Sn von Gurvitch et al., (1977) ($4 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-2}$ für eine T_C -Absenkung auf $\approx 14\text{K}$, n_{PKA} (2 MeV) $\approx 1.2 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^2$) sehr gut auf die übrigen Daten normierbar ist, scheint die beobachtete T_C -Absenkung hauptsächlich auf die Zahl der primären Rückstoßatome zurückzuführen sein (vgl. Söll et al., 1976). Abb. 52 zeigt in analoger Auftragung wie bei T_C die Widerstandsänderung verschieden präparierter Nb_3Ge -Proben nach Tieftemperaturbestrahlung mit 12.5 MeV ^{16}O bzw. 20 MeV ^{32}S . Wegen der guten Übereinstimmung der T_C - S_0 -Korrelationen (vgl. Abschnitt G2) sollten auch bei Bestrahlung mit anderen Projektilen für S_0 die gleichen Argumente wie bei T_C zutreffend sein.

Zahl der Verlagerungen bzw. Ersetzungen

Bei den hier betrachteten Projektilen läßt sich der vorherrschende Einfluß der Zahl n_{PKA} der primären Verlagerungen pro Gitteratom durch das annähernd projektilunabhängige Verhältnis

$$\frac{\nu_{\text{FD}}}{n_{\text{PKA}}} \quad \text{bzw.} \quad \frac{\nu_{\text{R}}}{n_{\text{PKA}}} \quad (\nu_{\text{FD}}, \nu_{\text{R}} : \text{Zahl der Frenkeldefekte bzw. Ersetzungen pro Gitteratom gemittelt über die 3:1-Zusammensetzung}) \quad \text{im Rahmen der Modelle von}$$

Kinchin und Pease (1955) und Aronin (1954) begründen. Für die Zahl von Frenkeldefekten pro Gitteratom gilt demnach:

$$v_{FD} = \int_{T_D}^m v(T) \sigma(E, T) dT \cdot \Delta t$$

mit (Kinchin, Pease, 1955):

$$v(T) = \begin{cases} 1 & T_D \leq T \leq 2T_D \\ \frac{T}{2T_D} & 2T_D \leq T \leq E_i \\ E_i/2T_D & E_i \leq T \leq T_m \end{cases}$$

$E_i \approx 100 \text{ keV.M}_2$: oberhalb E_i wird ein Rückstoßatom vorwiegend durch inelastische Prozesse in der Elektronenhülle abgebremst.

Man erhält:

$$\frac{v_{FD}}{n_{PKA}} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \ln \frac{E_i}{2T_D} + \frac{E_i}{2} \cdot \frac{T_m - E_i}{T_m E_i} \quad (19)$$

für $T_m \gg E_i$, wie es in den meisten der hier betrachteten Fälle vorliegt, folgt aus (19):

$$\frac{v_{FD}}{n_{PKA}} = 1 + \frac{1}{2} \ln \frac{E_i}{2T_D} \quad (19a)$$

Für den Anteil der Ersetzungen oberhalb T_D gilt (Kinchin, Pease, 1955a; Dienes et al., 1957):

$$\frac{v_R}{v_{FD}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\ln \frac{T_D}{T_r}}{\ln 4/3} \right) \quad (20)$$

T_r : Schwellwertenergie für Ersetzungsstöße (hier wird $T_r \approx 2.5 \text{ eV}$ angenommen).

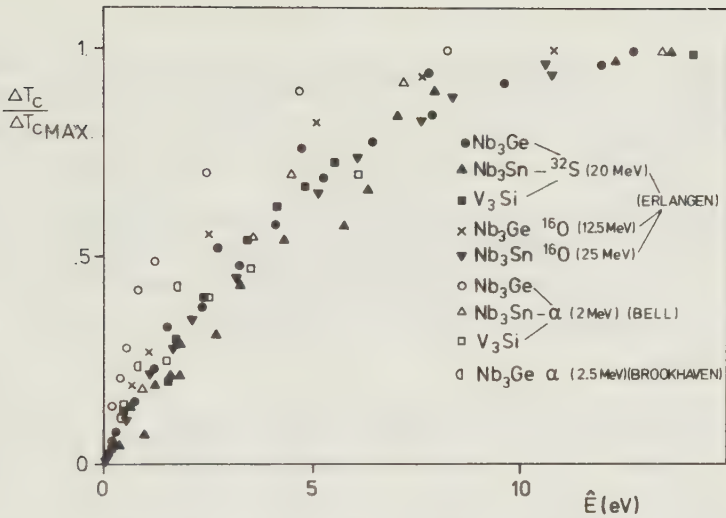


Abb. 51: Normierte T_C -Änderung von V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge als Funktion der mittleren übertragenen Energie pro Gitteratom. Weitere Erläuterungen im Text.

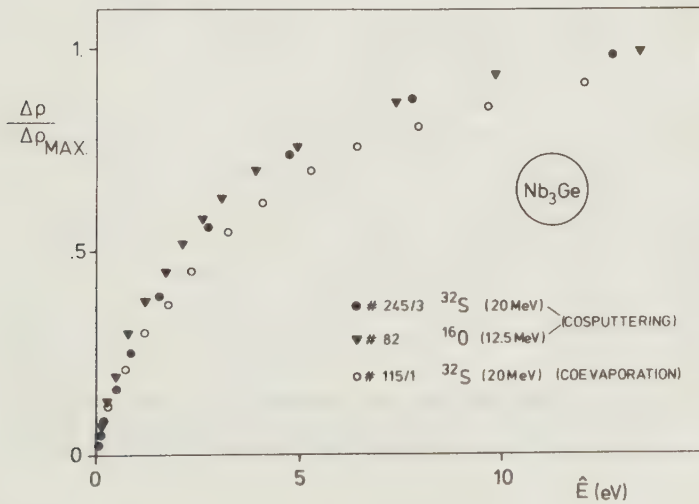


Abb. 52: Normierte Widerstandsänderung einiger Nb_3Ge -Proben als Funktion von $\hat{E}$.

Zwischen T_r und T_D erhält man für die Zahl der "unterschwelligen" Ersetzungen:

$$\mu(T) = \begin{cases} \frac{T}{T_r} - 1 & T_r \leq T \leq 2 T_r \\ 1.61 \ln \frac{T}{2 T_r} + 1 & 2 T_r \leq T \leq T_D \end{cases} \quad (21)$$

Analog (19) erhält man für die Zahl der unterschwelligen Ersetzungen pro PKA:

$$\frac{\mu_R}{n_{PKA}} = T_D \left\{ \frac{\ln 2}{T_r} - \frac{1}{2 T_r} + \frac{1.61}{2 T_r} \left(\frac{\ln 2 T_r}{2 T_r} - \frac{\ln T_D}{T_D} + \frac{T_D - 2 T_r}{T_D \cdot 2 T_r} \right) \right\} \approx 0.4 \frac{T_D}{T_r} \quad (22)$$

($T_D = 34 \dots 36$ eV, $T_r = 2.5$ eV).

Die Summe von (20) und (22) wird als $\frac{n_R}{n_{PKA}}$ zusammen mit $\frac{V_{FD}}{n_{PKA}}$ in Tabelle 9 angegeben.

Material	$\frac{V_{FD}}{n_{PKA}}$	$\frac{n_R}{n_{PKA}}$
Nb ₃ Sn	4.6	29.4
Nb ₃ Ge	4.55	29.1
V ₃ Si	4.25	26.8

Tabelle 9: Zahl der Verlagerungen und Ersetzungen pro primärem Rückstoßatom für Nb₃Sn, Nb₃Ge, V₃Si unter der Voraussetzung $I_m \gg E_i$.

Man sieht, daß auch die Unterschiede bezüglich des Anteils von Verlagerungen an den Ersetzungen für die drei betrachteten Materialien nicht sehr groß sind.

Die Änderungen von T_c und S_0 mit $\hat{E}$ sind also unter der Voraussetzung $T_m \gg E_i$ hinreichend gut normiert. Die Zahl $\frac{n_R}{n_{PKA}}$ ist natürlich nicht mit der Zahl

A-B-Platzwechsel gleichzusetzen. Die 3:1-Stöchiometrie liefert eine Reduktion um einen Faktor 3/8. Mögliche fokussierende Stoßfolgen (hier z.B. in $\langle 102 \rangle$ -Richtung) können diese Zahl aber beträchtlich erhöhen.

E2) Diskussion vorgeschlagener Modelle; Analogien zu Bestrahlungsexperimenten an anderen geordneten intermetallischen Verbindungen

Wenngleich Platzwechseldefekte auch aufgrund der Bestrahlungsexperimente an Cu_3Au (Blewitt et al., 1952) oder Ni_3Mn (Aronin, 1954; Kirk et al., 1975, 1977) wenigstens als sehr wahrscheinlich anzunehmen sind, liefern die Interpretationen der bisherigen Experimente zur Struktur der Gitterfehler ein widersprüchliches Bild:

1) Channeling an V_3Si -Einkristallen

Über zwei Serien von Experimenten wurde bisher berichtet:

- Die Temperaturabhängigkeit der minimalen Zählrate $\chi_{\min}$ in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 011 \rangle$ -Orientierung bei der Gitterführung von 1.9 MeV $^4\text{He}^+$ in V_3Si -Einkristallen, die mit 2 MeV $^4\text{He}^+$ bei Zimmertemperatur bestrahlt wurden, liefert in dem von den Autoren verwendeten Modell das mittlere Auslenkungsquadrat der Atome als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Defektkonzentrationen. Die Ergebnisse sind gut mit den Widerstandsmessungen vereinbar. Der temperaturabhängige Anteil von $\chi_{\min}$ wird durch eine mittlere statische Auslenkung der Atome aus der "Zeile" oder durch eine Konzentration von 1-2 at% Zwischengitteratomen bei starker Schädigung erklärt (Testardi et al., 1977e).

- Messungen der Winkelabhängigkeit der Zählrate von 2 MeV ($^4\text{He}^+$, $^4\text{He}^+$) und 1.7 MeV (d, α) in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Kanälen von V_3Si -Einkristallen, die mit 50 und 300 KeV ^4He bzw. mit 50-600 KeV Kr-Ionen bestrahlt bzw. implantiert wurden, zeigen ebenfalls eine Erhöhung von $\chi_{\min}$ und eine Verringerung des Halbwertwinkels $\Psi_{1/2}$ (O. Meyer, Seeber, 1977; O. Meyer 1978, 1978a; Kaufmann, O. Meyer, 1978; O. Meyer, Linker, 1980). Eine Monte-Carlo-Auswertemethode liefert mittlere statische Auslenkungen von 0.03-0.1A. Die zusätzlichen Effekte bei der Kr-Bestrahlung werden mit Hilfe einer weiteren, für die T_c -Absenkung ineffektiven Schädigungskomponente erklärt.

Die Interpretation der Channelingdatenscheint stark modellabhängig zu sein. Ohne modellspezifische Annahmen erhält man als Ergebnis, daß die Gitterführungs Kanäle der Hauptsymmetrierichtungen $\langle 100 \rangle$ und $\langle 110 \rangle$ mit wachsender Defektkonzentration etwas "enger" und etwas "flacher" werden. Größere Konzentrationen interstitieller Atome sind damit auszuschließen. Da die $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 110 \rangle$ -Kanäle gemischt besetzt sind, d.h. aus beiden Atomsorten bestehen, können Platzwechseldefekte wegen des geringen Unterschieds der V- und Si-Atomradien weder ausgeschlossen noch nachgewiesen werden. Die zweite Defektkomponente bei der Kr-Bestrahlung läßt sich auch als Effekt der geringen Probendicke verstehen.

2) EXAFS (Extended-X-Ray-Absorption-Fine-Structure)-Experimente an Nb_3Ge und V_3Ga .

Nb_3Ge -Proben enthalten immer einen Anteil, der einer von der übrigen 12-Konfiguration abweichenden Koordinationszahl der Ge-Atome von 8-10 entspricht (Brown et al., (1977)). Nichtoptimale Herstellungsbedingungen führen zu einem Anwachsen dieses Bestandteils, der mit der T_c -Absenkung korreliert ist. EXAFS-Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung an n-bestrahltem V_3Ga und $^4\text{He}^+$ -geschädigtem Nb_3Ge lassen größere statische Verlagerungen ausschließen (Knapp et al., 1979). Die Ergebnisse stehen im Einklang mit der Existenz eines großen Anteils von A-B-Platzwechseldefekten. Das DRPHS-Modell (Dense Random Packing of Hard Spheres) metallischer Gläser des Typs Übergangsmetall (TM)-Metalloid (NTM) ergibt bei einer Zusammensetzung von $(\text{TM})_{75}(\text{NTM})_{25}$ NTM-Koordinationszahlen von etwa 8 (Jansen et al., 1980). Interpretationen der EXAFS-Ergebnisse, die quasiamorphe Bereiche in der A15-Matrix für die defektinduzierte Änderung der Supraleitungseigenschaften verantwortlich machen, sind daher möglich (Pande, Viswanathan, 1978). Die Erniedrigung der B-Atom-Koordinationszahl wurde jedoch bisher nur bei den nichtoptimal präparierten Nb_3Ge -Proben beobachtet.

3) Röntgen- und Neutronenbeugung, Elektronenmikroskopie

Drei verschiedene Arten von Experimenten wurden bisher durchgeführt:

- Die bei Röntgen- und Neutronenbeugung an Nb_3Al , Nb_3Sn und Nb_3Ge (polykristallin) bzw. V_3Si (monokristallin) nach Bestrahlung mit schnellen Neutronen beobachtete Intensitätsänderung der Bragg-Reflexe kann vollständig durch Abnahme des Bragg-Williams-Fernordnungsparameters S und damit durch Platzwechseldefekte erklärt werden (Sweedler et al., 1976, 1978; Karkin et al., 1976; Cox et al., 1979).
- Die Abnahme der Intensitäten von Grundgitterreflexen, zu denen die Ordnung im Kristall nur wenig beiträgt, führt zu dem Schluß, daß neben den Antisite-Defekten nach Bestrahlung von Nb_3Sn mit 2 MeV $^4\text{He}^+$ auch größere statische Verlagerungen erzeugt werden müssen (Burbank, et al., 1979; Pflüger, O. Meyer, 1979).
- Nach Arbeiten von Jenkins et al., (1976, 1979) können Bereiche von Kontraständerungen in der Abbildung der Überstruktureflexe von geordnetem Cu_3Au nach Ionenbestrahlung im Transmissionselektronenmikroskop als Abbildung von Kaskaden interpretiert werden. Ähnliche Beobachtungen an Nb_3Sn nach Neutronenbestrahlung führten Pande et al. zunächst auf die Existenz quasiamorpher Bereiche (1977, 1978) und später auf große Unterschiede im Ordnungsparameter dieser Bereiche relativ zu einer wesentlich geringer geschädigten Matrix zurück. (Pande, 1979). In den Grundgitterreflexen wird die Wirkung elastischer Verspannungen sichtbar. Für den Ordnungsparameter der "Matrix" werden jedoch keine quantitativen Ergebnisse angegeben. Diese Experimente sind also vereinbar mit der Existenz von Kaskadenkernen und einer relativ homogenen Schädigung der übrigen Bereiche durch Ersetzungsstoßfolgen größerer Reichweite. Zu einem eindeutigen Ergebnis sollte aber die Anwendung dieser Methode auf Proben, die mit Ionen (wegen des geringeren mittleren Kaskadendurchmessers) oder Elektronen bestrahlt wurden (Wilkens 1980), führen.

4) Neutronen-Kleinwinkelstreuung

Nikulin et al., (1976) interpretierten die Ergebnisse der Kleinwinkelstreuung mit Neutronen an neutronenbestrahltem Nb_3Sn durch die Existenz von stark geschädigten Bereichen mit ca. $30\text{\AA}$ Durchmesser. Die Ausdehnung und Konzentration dieser Bereiche ist mit den Ergebnissen von Pande (1979) vereinbar.

5) ^{119}Sn -Mößbauereffekt

Herber und Kalish (1977) deuten die Verbreiterung der ^{119}Sn -Absorptionslinie nach Protonenbestrahlung von Nb_3Sn durch statistische Verteilung der Sn-Atome auf die 16 möglichen dem regulären Sn-Gitterplatz benachbarten interstitiellen Lagen. Cox und Sweedler (1979) weisen auf die Asymmetrie der Linie hin und können die Daten auch durch Überlagerung zweier Lorentzlinien mit verschiedener Isomerieverschiebung, d.h. durch Sn-Atome in zwei wohldefinierten Umgebungen erklären. Die Mößbaueruntersuchungen widersprechen der Vorstellung von Antisite-Defekten also nicht.

6) Ausheilung von Nb_3Ge , Nb_3Ga , Nb_3Al und Nb_3Sn nach Neutronenbestrahlung

Die Wiederherstellung von T_c bei der isothermen Auslagerung bei 750°C gehorcht einem wurzelartigen Zeitgesetz und ist damit diffusionskontrolliert (Luhmann, Sweedler, 1976). Die Zeit bis zur Ausheilung der defektinduzierten T_c -Absenkung ist streng mit dem B-Atom-Durchmesser korreliert. Abgesehen von Leerstellen liefern die Ergebnisse dieser Experimente eine starke Evidenz für substitutionelle Platzwechseldefekte.

Die hier beschriebenen Typen 1)-6) von Experimenten zur Defektstruktur sind also noch nicht eindeutig mit einer einzigen Defektstruktur zu deuten. Weitere Untersuchungen insbesondere des Kontrastes im Überstrukturreflexbild bei der Elektronenmikroskopie nach Elektronenbestrahlung erscheinen wünschenswert. Die Vergleiche der $T_c - \rho_0$ und $T_c - \chi$ Korrelationen nach Bestrahlung mit verschiedenen Projektilen im Abschnitt G zeigen jedoch keine projektilspezifischen Unterschiede. Keines der oben beschriebenen Experimen-

te spricht gegen eine weitgehend homogene Schädigung durch Platzwechseldefekte infolge langreichweitiger Ersetzungsstoßfolgen, wie sie durch (n, γ) -Prozesse nach Bestrahlung der geordneten intermetallischen Verbindung Ni_3Mn mit thermischen Neutronen eindeutig nachgewiesen sind (Kirk et al., 1977). In diesem Experiment betrug die auf ein Gitteratom übertragene Rückstoßenergie 450 eV, ein Wert der genau im Bereich der mittleren übertragenen Energien bei Schwerionenbeschuß liegt (vgl. Tabelle 8). Da in dieser Verbindung das mittlere magnetische Moment pro Atom eine lineare Funktion des Fernordnungsparameters ist, konnten die Ergebnisse durch eine mittlere Anzahl von 132 ± 10 Ersetzungen in $\langle 110 \rangle$ -Richtung pro (n, γ) -Rückstoß erklärt werden. Selbst wenn in der komplizierten A15-Struktur die Zahl der A-B Platzwechsel geringer sein sollte, da die niedrigst indizierte Gitterrichtung, in der Platztausch stattfinden kann, die $\langle 102 \rangle$ -Richtung ist, sind langreichweitige Ersetzungsstoßfolgen trotzdem sehr wahrscheinlich.

Ohne mit den hier beschriebenen experimentellen Ergebnissen in Konflikt zu kommen, läßt sich folgendes Modell der Defektstruktur von A15-Verbindungen nach Teilchenbestrahlung vorschlagen:

- Je nach Projektil werden im "Kern" einer Versetzungskaskade stärker geschädigte Bereiche verschiedenen Durchmessers erzeugt. Bei sonst ähnlichen Eigenschaften müßten z.B. Messungen der kritischen Stromdichte abhängig vom Projektil verschiedene Ergebnisse liefern.
- Der übrige Teil des Probenvolumens wird über langreichweitige Ersetzungsstoßfolgen relativ homogen fehlgeordnet. Die stärkste Stütze für dieses Argument sind die $T_c - \varphi_0$ -Korrelationen (s. Abschnitt G2): Sowohl nach Elektronen-, Schwerionen- oder Neutronenbestrahlung als auch nach Ausheilung stark geschädigter Proben bei höheren Temperaturen stimmen im Rahmen der Meßfehler die $T_c(\varphi_0)$ -Kurven überein.

F) Transporteigenschaften: Quantitative Analyse und Vergleich mit Theorien

Versucht man das vom Temperaturverlauf des spezifischen Widerstands von den "normalen" Metallen her gewohnte Bild (z.B. $\rho(T) \propto T$ für $T > \theta_D$) auf die A15-Verbindungen anzuwenden, so findet man beim Betrachten der Abb. 7 und 42-44 nur "Anomalitäten". $\rho(T)$ ist auch bei Raumtemperatur noch nicht linear in T ; wie die Hochtemperaturmessungen von Woodard und Cody (1964) oder Fisk und Webb (1976) zeigen, wird die Abweichung von der Linearität mit wachsender Temperatur immer größer. Der thermische Widerstand nimmt mit zunehmendem Schädigungsgrad stark ab, im Sättigungsbereich treten negative Temperaturkoeffizienten auf, die Matthiessensche Regel ist nicht gültig. Neben diesen Anomalien im Temperaturverlauf sollte eine Theorie des spezifischen Widerstandes der A15's wenigstens qualitativ erklären, warum sowohl bei hohen Temperaturen (Fisk, Webb, 1976; Marchenko, 1973) als auch bei großem Fehl Ordnungsgrad (Testardi et al., 1977; P. Müller et al., 1978, 1979; Söldner 1980) der spezifische Widerstand einen Wert von $140\text{--}160\mu\Omega\text{cm}$ nicht übersteigt. Als Kommentar eines Theoretikers ist dazu anzumerken: "On studying saturation we have the double misfortune of a complicated physical parameter (conductivity) and a complicated system (A15-metals)" (Allen (1979)). Vom Experiment her bieten diese A15's die sonst nur durch schwerwiegendere Eingriffe in das System (z.B. Änderung der Konzentration durch Zulegieren) erreichbare Möglichkeit, Sättigungsphänomene sowohl im ungestörten Zustand "reversibel" durch Temperaturänderung oder ebenfalls "ausheilbar" durch Fehlordnung studieren zu können. Die experimentelle Situation ist daher eher "einfach"; mit den empirischen Formeln von Woodard und Cody (1964; vgl. Abschnitt F1) und der "Shunting"-Formel von Wiesmann et al., (1977; vgl. Abschnitt F3) werden die Daten gut beschrieben. Als zentrale Frage wird jedoch angesehen: Welcher Mechanismus - sei es im Grenzwert hoher Temperaturen oder im Grenzwert starker Fehlordnung verbietet den Anstieg des spezifischen Widerstands über einen maximalen Wert hinaus; ist dieser Mechanismus auch für den pathologischen Temperaturverlauf verantwortlich?

Vor der weiteren Diskussion scheint es nützlich, zusammenzufassen, wie $\rho(T)$ normalerweise zu verlaufen hätte, d.h. einen kurzen Abriß der Bloch-Boltzmann-Theorie zu geben. Die Übersichtsartikel TR 1, TR 5-Tr 7 und

TR 9 enthalten Beschreibungen dieser Theorie in verschiedenen Formulierungen und Näherungen. Wegen der zumindest formalen Analogie zur Theorie der Supraleitung wird die Darstellung der Variationslösung der linearisierten Boltzmann-Gleichung von Allen (TR 7, 1978; TR 8, 1979) bevorzugt. Wo Einheiten nicht explizit angegeben sind, wird das CGS-System benützt.

Ausgangspunkt ist die Boltzmann-Gleichung für Elektronen in einem Metall mit homogenem elektrischen Feld E und homogenem Temperaturgradienten $\vec{\nabla}T$:

$$\left(e\vec{E}\vec{v}_k + \frac{\epsilon_k}{T}\vec{\nabla}T\vec{v}_k \right) \frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} = \sum_{k'} Q_{kk'} \phi_{k'} \quad (23)$$

f_k : abgekürzt für $f(\vec{r}, \vec{k}, n, t)$: Verteilungsfunktion des Elektronensystems; (n : Bandindex); d.h. das Produkt aus Verteilungsfunktion, Zustandsdichte und einem Volumenelement $d\vec{r} \cdot d\vec{k}$ des Phasenraums gibt die Anzahl der Elektronen im Ortsintervall $(\vec{r}, d\vec{r})$ und Wellenvektor (Impuls-) Intervall $(\vec{k}, d\vec{k})$ zur Zeit t .

$\vec{v}_k := \vec{\nabla}_k \frac{\epsilon_k}{\hbar}$: Geschwindigkeit

ϵ_k : Energie (relativ zum chemischen Potential μ gemessen) eines Elektrons mit den Quantenzahlen k (abgekürzt für $\vec{k}, n$, Wellenvektor $\vec{k}$ und Bandindex n)

$Q_{kk'}$: Stoßoperator (s. TR 5, 1967, S. 357)

$\phi_{k'}$: "relative" Elektronenverteilungsfunktion (s.u.)

Im stationären Zustand in einem zeitlich konstanten E -Feld gilt in linearisierter Form (d.h. nur der ohmsche Anteil des Stromes wird betrachtet):

$$-e\vec{E}\vec{v}_k \left(-\frac{\partial f_k}{\partial \epsilon_k} \right) = \sum_{k'} Q_{kk'} \phi_{k'} \quad (24)$$

wobei die Verteilungsfunktion f_k für Elektronen im Zustand $|\vec{k}, n\rangle =: |k\rangle$ mit der Geschwindigkeit $\vec{v}_k$ gegeben ist durch:

$$f_k = f(\epsilon_k) + \phi_k \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right)$$

f : Fermiverteilungsfunktion (= f_k im thermischen Gleichgewicht).
Gleichung (24) beruht auf 4 Annahmen:

- 1) Halbklassische Theorie, d.h. mit der Beschleunigungsgleichung $\hbar \dot{k} = -e \vec{E}$ gilt für die Stromdichte: $\vec{j} = -e \sum_k \vec{v}_k \phi_k \left(-\frac{\partial f}{\partial \epsilon_k} \right)$
- 2) Die Streuereignisse sind voneinander statistisch unabhängig; für freie Elektronen kann geschrieben werden:

$$k_F l \gg 1 \quad (25)$$

$\hbar_F$: Fermiimpuls; l mittlere freie Weglänge

- 3) Der Phononenanteil des Stoßoperators wird nur in 1. Ordnung der Taylorentwicklung des Elektron-Phonon-Wechselwirkungsoperators berechnet:

$$\mathcal{H}_{ep} = \sum_{\ell} \left(\vec{u}_{\ell} \cdot \vec{\nabla}_{\ell} V + \frac{1}{2} \vec{u}_{\ell} \cdot \vec{u}_{\ell'} : \vec{\nabla}_{\ell} \vec{\nabla}_{\ell'} V + \dots \right) \quad (26)$$

(harmonische Näherung)

$\vec{u}_i$: Verschiebungsvektor des Atoms i

V : Kristallpotential

- 4) Die Blochsche Annahme gilt, d.h. das Phononensystem ist im thermischen Gleichgewicht; diese Annahme ist in Gleichung (24) ebenfalls bereits berücksichtigt. Für den spezifischen Widerstand folgt aus der Lösung der Gleichungen (23) bzw. (24):

$$S(T) = S_0 + \left\{ \left(\frac{n}{m} \right)_{\text{eff.}} e^2 \tau(T) \right\}^{-1} \quad (27)$$

$$\frac{1}{\tau}(T) = \frac{2\pi}{\hbar} \hbar_B T \lambda_{TR}(T) \quad (28)$$

$$\left(\frac{n}{m} \right)_{\text{eff.}} = N(E_F) \langle v_x^2 \rangle \quad (29)$$

n : Elektronenkonzentration

m : Elektronenmasse

τ : Relaxationszeit

$\langle v_x^2 \rangle$: mittlere quadratische x-Komponente der Elektronengeschwindigkeit an der Fermioberfläche

$$\lambda_{TR}(T) = 2 \int_0^\infty \frac{d\Omega}{\Omega} \alpha_{TR}^2 F(\Omega) \left\{ \frac{\hbar \Omega / 2 \hbar_B T}{\sinh(\hbar \Omega / 2 \hbar_B T)} \right\}^2 \quad (30)$$

λ_{TR} ist in Analogie zu λ in der Supraleitung der Transport-Elektron-Phonon-Kopplungsparameter. Für hinreichend hohe ($T > \theta_D$) Temperaturen kann der temperaturabhängige Anteil in (30) durch 1 ersetzt werden. Die Analogie zu λ ist damit formal gegeben. Der Unterschied liegt in der Definition von $\alpha_{TR}^2(\omega)$:

$$\alpha_{TR}^2 F(\Omega) = N(0) \frac{\sum_{\mathbf{k}\mathbf{k}'} (v_{\mathbf{k}\mathbf{x}} - v_{\mathbf{k}'\mathbf{x}})^2 |M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{k}} - \epsilon) \delta(\epsilon_{\mathbf{k}'} - \epsilon) \delta(\Omega_{\mathbf{q}} - \Omega)}{2 \sum_{\mathbf{l}\mathbf{l}'} v_{\mathbf{l}\mathbf{x}}^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{l}}) \delta(\epsilon_{\mathbf{l}'})} \quad (31)$$

$N(0)$: Zustandsdichte (pro Spin) an der Fermikante

$M_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$: Matrixelement der Elektron-Phonon-Wechselwirkung

$\alpha_{TR}^2 F(\omega)$ unterscheidet sich vom $\alpha^2 F(\omega)$ der Elektron-Phonon-Wechselwirkung bei der Supraleitung nur durch die zusätzlichen Geschwindigkeitsfaktoren. Pinski et al., (1978) berechneten für Nb einen Unterschied

zwischen λ und λ_{TR} von $\approx 10\%$. λ_{TR} kann damit als Maß für den Elektron-Phonon-Kopplungsparameter dienen.

Im Hochtemperaturgrenzwert ($T > \theta_D$) erhält man aus (30) und (27), wenn man eine temperaturunabhängige Bandstruktur voraussetzt:

$$\rho_{th} = \rho - \rho_0 \propto T$$

d.h. der spezifische Widerstand wächst mit der Temperatur unbegrenzt an. Renormierungseffekte treten bei der Gleichstromleitfähigkeit bei höheren Temperaturen nicht auf (Holstein, 1964). Die weiteren Teile dieses Abschnitts beschäftigen sich nun mit der Diskussion der Annahmen 1)-4) bzw. mit Mechanismen, die innerhalb dieser Theorie Sättigungseffekte liefern könnten.

F1) Analyse der Daten mit der empirischen Formel von Woodard und Cody

Bisher konnten alle A15-Hochtemperatursupraleiter (vgl. Williamson et al., 1976, P. Müller et al., 1979) mit der "Exponentialformel" von Woodard und Cody (1964) beschrieben werden:

$$\varrho(T) = \varrho_0 + BT + D \cdot e^{-T_0/T} \quad (32)$$

B, D und T_0 sind Konstanten.

Obwohl die Parameter dieser Gleichung ohne physikalische Bedeutung sind, d.h. nicht aus einer allgemeinen Theorie abgeleitet werden können, erscheint es trotzdem sinnvoll, nachzuprüfen, ob die Kurvenform der $\varrho(T)$ -Abhängigkeit trotz der Fehlordnung erhalten bleibt, da selbst $\varrho(T)$ von Nb₃Ge im ungeschädigten Zustand sehr gut mit (32) gefittet werden kann (Testardi et al., 1977; P. Müller et al., 1979).

Da der lineare Term in (32) sehr klein ($< 10^{-2} \mu\Omega\text{cm/K}$) ist, ist der Exponentialterm für den begrenzten Temperaturbereich zwischen 40K und 300K ausreichend, $\varrho(T)$ mit befriedigender Genauigkeit anzupassen. Dazu wurden nach Subtraktion des quadratisch auf $T=0$ extrapolierten Restwiderstands ϱ_0 die Parameter D und T_0 durch Ausgleichsrechnung mit einer Geraden in $\ln(\varrho(T) - \varrho_0)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ bestimmt. Abb. 53 zeigt mit größerer Auflösung den Tieftemperaturteil von $\varrho(T)$ einer ungeschädigten V₃Si-Probe (# V34,3 s. Abb. 7). Man erkennt, daß der Widerstand auch bei T_C noch einen temperaturabhängigen Anteil besitzt. Die Abb. 54-56 enthalten die Ergebnisse für einige V₃Si-, Nb₃Sn- und Nb₃Ge-Proben unterschiedlichen Schädigungsgrades. Als Ergebnisse sind hervorzuheben:

- Die "typische" Temperatur T_0 ändert sich bis zu großen T_C -Absenkungen hin nur wenig (Tabelle 10), d.h. die Kurvenform bleibt trotz der großen Änderungen von Restwiderstand und thermischem Widerstandsanteil ungefähr erhalten.
- Die hochgeschädigten Proben, insbesondere die mit negativen Temperaturkoeffizienten des Widerstands werden durch die Woodard-Cody-Formel nicht mehr beschrieben. Die beiden V₃Si-Proben ($T_C=5.33\text{K}$ bzw. 1.92K) im unteren

Material	$T_c(K)$	$T_o(K)$	Probe #
V_3Si	15.42	159.9	V34/2
	15.01	155.6	V34/1
	11.43	160.6	V34/1b
	9.72	162.3	V35/2b
	7.77	168.1	V35/1b
	5.33	270.2	V34/3b
Nb_3Sn	17.76	99.6	76
	17.61	96.4	79
	17.38	103.0	86
	14.64	109.9	86b
	8.27	111.5	76b
	6.89	108.1	79b

Tabelle 10: Fortsetzung S. 120

Material	T_c	T_0	Probe #
Nb ₃ Ge	21.55	103.4	22
	20.52	103.3	245/III,3
	19.82	104.3	245/II,3b
	16.22	119.3	115/II,4b
	14.64	119.0	134/2b
	7.47	158.2	134/3b
	7.25	160.3	134/1b

Tabelle 10: Ergebnisse der Fits von $\mathcal{G}(T)$ mit der Woodard-Cody-Formel für einige ausgewählte Proben. Man erkennt, daß sich T_0 bis zu großen T_c -Absenkungen nur wenig ändert. Zusatz b: bestrahlte Probe.

Teil von Abb. 55 hatten bereits Widerstandsminima (Abb. 49). Die Anwendung dieser Formel oberhalb $\approx 70K$ ist also zumindest zweifelhaft.

- Der Koeffizient D_{Exp} des Exponentialterms (Abb. 57) hängt für alle drei Materialien näherungsweise linear von T_c ab. Die "Stärke" des Widerstandsanstiegs zeigt auch hier einen deutlichen Trend von V_3Si über Nb_3Sn zu Nb_3Ge (Abb. 57).
- Vergleiche mit den $\mathcal{G}(T)$ -Kurven von Caton und Viswanathan (1978) nach n-Bestrahlung von V_3Si und Testardi et al., (1977a) nach $^4He^+$ -Bestrahlung von V_3Si , Nb_3Ge und Nb_3Sn liefern, wo vergleichbar, keine nennenswerten Unterschiede. Die Projekttilsorte scheint also kaum Einfluß auf den Verlauf der $\mathcal{G}(T)$ -Kurven zu besitzen.

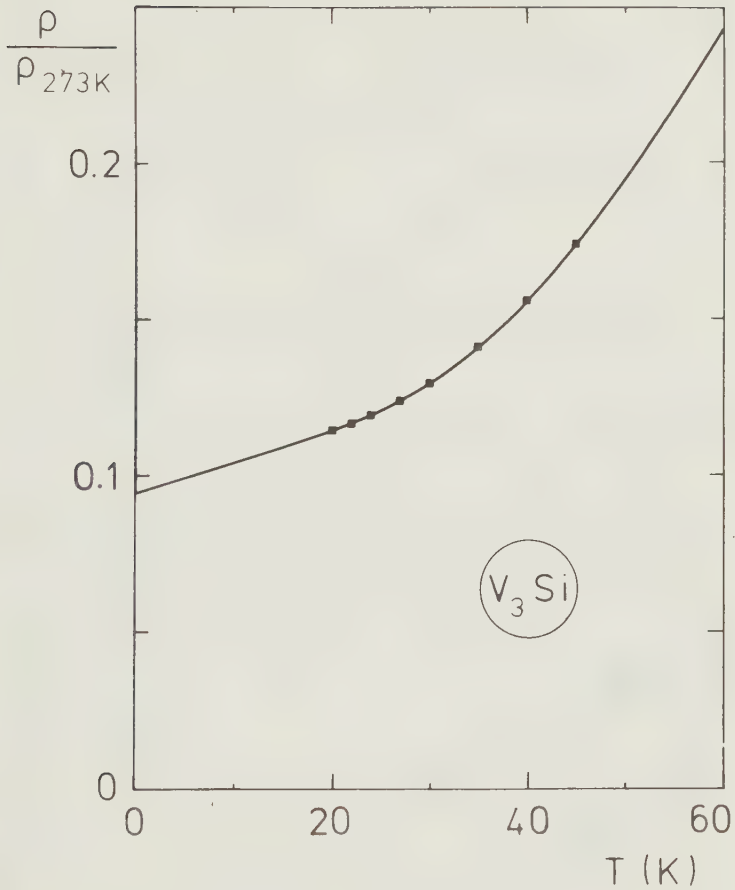


Abb. 53: Tieftemperaturteil der $\rho(T)$ -Kurve der V_3Si -Probe V34/3 (vgl. Abb. 7). Die durchgezogene Linie wurde durch Ausgleichsrechnung nach der Woodard-Cody-Formel bestimmt.

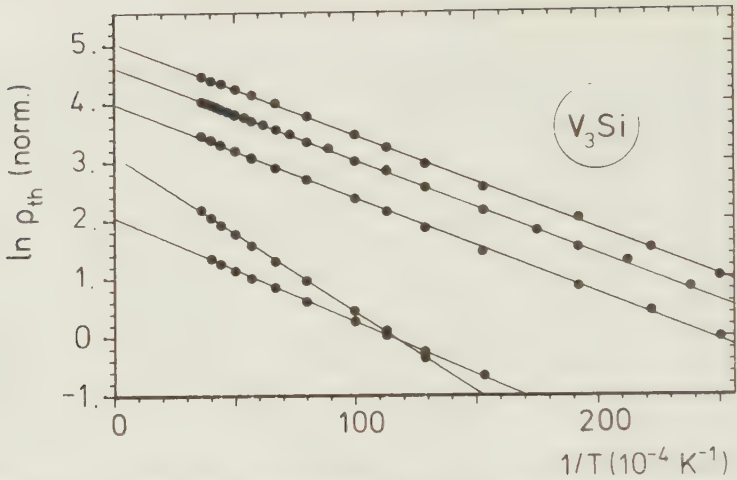


Abb. 54: $\ln(p_{th} - p_{th0})$ als Funktion von $1/T$ für V_3Si -Proben verschiedenen Schädigungsgrads. Zu den Kurven gehören (von oben nach unten) folgende T_c -Werte (in K): 15.42, 11.43, 9.72, 5.33 (flachere Gerade) und 1.92 K (steilere Gerade). Normierung: $p_{th, norm.} (273K, p_{th0}=0)=100$.

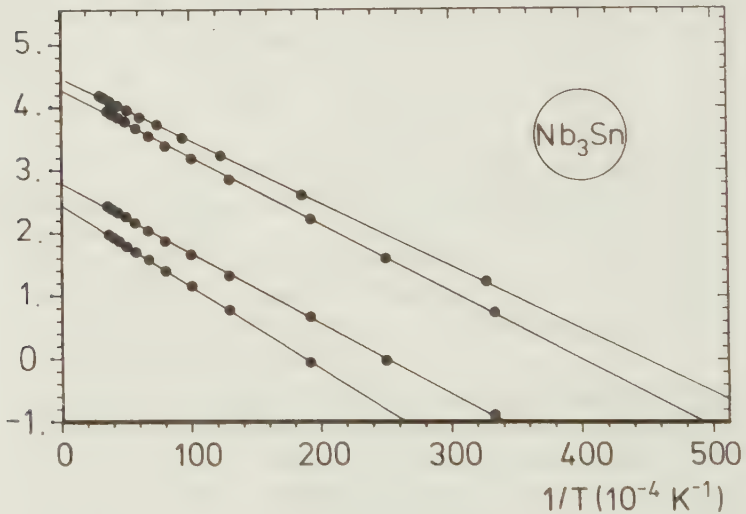


Abb. 55: $\ln(p_{th} - p_{th0})$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ für Nb_3Sn -Proben mit folgenden T_c -Werten (in K, von oben nach unten): 17.76, 14.64, 8.27 und 6.89; Normierung wie in Abb. 55.

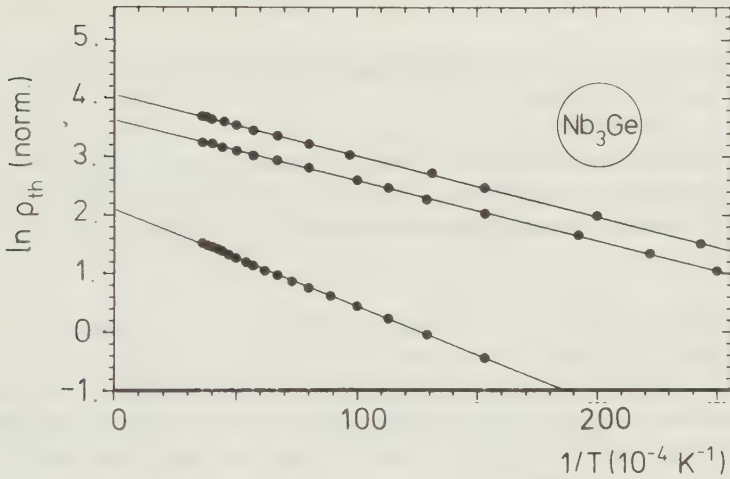


Abb. 56: $\ln (\rho - \rho_0)$ als Funktion von $\frac{1}{T}$ für Nb_3Ge -Proben mit folgenden T_c -Werten (in K, von oben nach unten): 20.52, 16.22 und 7.47; Normierung wie in Abb. 54.

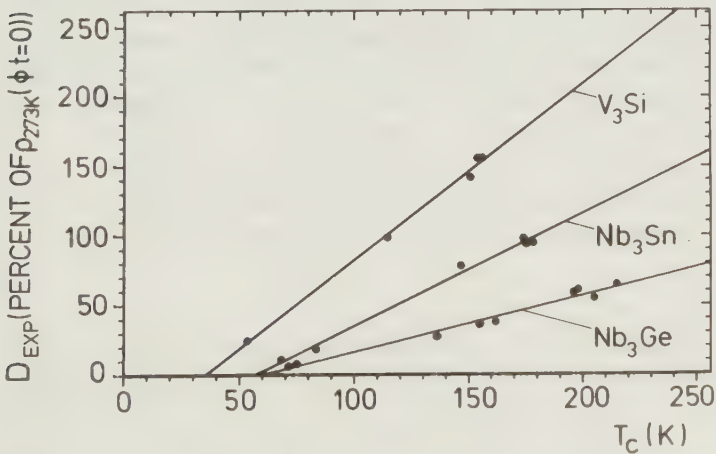


Abb. 57: Koeffizient D_{Exp} des Exponentialterms der Woodard-Cody-Formel, normiert in der üblichen Weise auf den Widerstandwert der ungeschädigten Proben bei 273K, als Funktion der Sprungtemperatur T_c für V_3Si -, Nb_3Sn - und Nb_3Ge -Proben unterschiedlichen Fehlordnungsgrads.

Zur physikalischen Deutung der typischen Temperatur T_0 wurden bisher zwei Modelle vorgeschlagen:

-Im Cohen-Cody-Halloran-Modell(1967;stufenförmige Singularität der elektronischen Zustandsdichte in der Nähe der Fermikante) ist T_0 ein Maß für die Lage der Zustandsdichtesingularität relativ zur Fermienergie.

-Williamson und Milewits (1976) und Milewits et al.(1976) schlagen ein Modell zur selektiven Elektron-Phonon-Streuung vor. Dabei sollte T_0 der Energie eines TA(100)-Phonons aus der Nähe der Grenze der Brillouinzone entsprechen, das planare Bereiche der Fermioberfläche miteinander "verbindet". $\mathcal{G}(T)$ erscheint hier also als thermisch aktivierter Prozeß mit der Aktivierungsenergie T_0 .

Diese beiden Modelle sind für die damals bekannten Daten von V_3Si und Nb_3Sn vorgeschlagen worden. Da aber sowohl Nb_3Al als auch Nb_3Ge wahrscheinlich keine der benötigten Singularitäten der hier benötigten Größenordnung besitzen,erscheint die allgemeine Anwendbarkeit dieser Theorien für alle A15-Materialien mit $\mathcal{G}(T)$ -Anomalien zumindest fragwürdig. Eine einfache Formulierung eines s-d-Interband-Streumodells mit "selektiver" Elektron-Phonon-Streuung wird im folgenden Abschnitt F2) gegeben.

F2) Mott-Fermi-Smearing und s-d-Interbandstreuung

Wie in der Einleitung zu diesem Teil bereits erwähnt, versagt die Bloch-Boltzmann-Theorie in der üblichen Formulierung bei der Beschreibung des Sättigungsphänomens. Ohne die vier angegebenen Grundannahmen wesentlich zu verletzen, lassen sich zur "Abschwächung" des linearen Hochtemperaturanstiegs z.B. noch folgende Phänomene denken:

1) Temperaturabhängigkeit der Phononenspektren ("Anharmonizität") *

An vielen A15-Hochtemperatursupraleitern wurde ein Anstieg der mittleren Phononenfrequenzen mit der Temperatur gefunden (vgl. Schweiß et al., 1976). Benutzt man in Analogie zur Supraleitung (Allen, 1979):

$$\lambda_{TR} = \frac{1}{M \langle \omega^2 \rangle} \Big|_{TR} \quad (\text{vgl. Gleichung (1)})$$

so ergibt im Gegensatz zum normalen "Aufweichen" des Gitters infolge der thermischen Ausdehnung, die einen stärker als linearen Anstieg von ρ bewirkt, das Anwachsen von $\langle \omega^2 \rangle$ mit der Temperatur einen Effekt in der "richtigen" Richtung, d.h. negative Abweichung von der Linearität (s. Gleichungen (27) und (28)). Eine genaue Auswertung dieses Arguments mit Hilfe der Karlsruher Phononendaten ergibt aber einen viel zu kleinen Effekt (Allen et al., 1976). Da andererseits auch A15-Verbindungen mit niedrigem T_c wie V_3Ge und Nb_3Sb , bei denen sich $\langle \omega^2 \rangle$ nur wenig ändert, ausgeprägte Anomalien in $\rho(T)$ besitzen, scheint diese Idee ohnehin nicht allgemein genug, um die negative Abweichung von der Linearität in der richtigen Größenordnung deuten zu lassen.

* Der Begriff Anharmonizität wird hier nur traditionell gebraucht; die Kopplung ist wahrscheinlich nicht anharmonisch im engeren Sinne (Allen, 1979).

2) Temperaturabhängigkeit der Bandstruktur

Elektron-Phonon-Streuprozesse bewirken in 1. Ordnung Störungstheorie eine Verschiebung und in höheren Ordnungen zusätzlich noch eine Lebensdauerverbreiterung von Einteilchenzuständen. (Ambegaokar, 1969; Allen, 1978). Wegen des hohen spezifischen Widerstands von Al₅'s sind solche Effekte sicherlich zu berücksichtigen. Eine ausführliche Formulierung der Theorie des spezifischen Widerstands, die die Temperaturabhängigkeit elektronischer Zustände mit einschließt, wurde von Chakraborty und Allen (1979) jedoch ohne auf die experimentellen Daten anwendbare Gleichungen angegeben. Auch eine eher phänomenologische Version dieses Arguments, die die Lebensdauerverbreiterung durch Faltung von $N(E)$ mit Lorentzfunktionen mit widerstandabhängiger Breite berücksichtigt, konnte bis jetzt nur qualitative Aussagen liefern (Testardi, Mattheiss, 1978; Mattheiss, Testardi, 1979). Die hier zu erwartenden Effekte auf die Temperaturabhängigkeiten von ρ oder χ befinden sich jedoch in der richtigen Größenordnung. Wegen der in der Formulierung von Mattheiss und Testardi benötigten impliziten Abhängigkeit der Breite der Faltungsfunktion vom Wert des spezifischen Widerstands mußte im Rahmen dieser Arbeit auf eine Anwendung dieser Vorstellungen auf die quantitative Analyse der $\rho(T)$ -Kurven verzichtet werden. In Teil G wird das Konzept der Lebensdauerverbreiterung näher diskutiert und auf die Erklärung z.B. der T_c (g_0)-Korrelationen angewandt.

3) Thermische Aktivierung elektronischer Zustände, s-d-Interbandstreuung

Die Streuung von Elektronen aus sp-Bändern mit relativ großer Elektronenkonzentration und hoher Beweglichkeit in d-Zustände im Bereich hoher Zustandsdichte mit relativ geringer Besetzung wurde schon frühzeitig zur Deutung der Widerstands-Temperaturcharakteristik von Übergangsmetallen herangezogen (Mott, 1936; Wilson, 1936). Dieses Modell wurde vielen Autoren zur Anwendung auf die Al₅-Materialien dadurch erweitert, daß Modellpeaks von $N(E)$ mit starker Energieabhängigkeit von $N(E)$ auf der Skala von thermischen Energien (Größenordnung 10-30 meV) die thermische "Aktivierung" elektronischer Zustände aus Bereichen hoher Zustandsdichte über die Tempe-

raturabhängigkeit der Fermifunktion ermöglichen (vgl. Weger, Goldberg, 1973; Bader, Fradin, 1976). Der dadurch bewirkte Widerstand wird hier also als Überschub über den normalen spezifischen Widerstand durch Streuung innerhalb der sp-Bänder im Temperaturbereich zwischen 20 und 400K verstanden. Abgesehen von der Tatsache, daß dieser "Buckel" trotz stark verschiedener Bandstrukturen für alle A15-Materialien mit anomalem $\varrho(T)$ eine sehr ähnliche Form besitzt, sind die meisten dieser Modelle wegen formaler Unzulänglichkeiten stark angreifbar bzw. "einfach falsch" (Allen 1976, 1979).

Mott (1967) gibt als "nullte" Näherung einfach an: $\frac{1}{\tau} \propto N(E_F)$, d.h. der thermische Widerstand ist zumindest ein Maß für die (in Übergangsmetallen) dominante d-Zustandsdichte. Da mit wachsender Fehlordnung zusammen mit γ auch der thermische Widerstand stark abnimmt, ist eine gewisse Berechtigung für die Anwendung dieser speziellen s-d-Interbandstreuemodelle gegeben (vgl. Teil G)). Deswegen wird trotz der oben geäußerten Bedenken eine Analyse der $\varrho(T)$ -Daten im Rahmen dieser Vorstellungen gegeben. Formal geht die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte in die Terme $(\frac{n}{m})_{\text{eff}}$ und τ der Gleichung (27) ein:

$$\begin{aligned} N(0) \langle v_x^2 \rangle &\rightsquigarrow N(E) v_x^2(E) = \sum_k v_{kx}^2 \delta(E_k - E) \\ \lambda_{TR}(T) &\rightsquigarrow \lambda_{TR}(E, T) \end{aligned} \quad (33)$$

Damit läßt sich eine energieabhängige Leitfähigkeit $\sigma(E, T)$ definieren:

$$\sigma(E, T) = e^2 N(E) v_x^2(E) \tau(E) \quad (34)$$

Damit wird ("Mott-Fermi-Smearing"):

$$\sigma(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma(E, T) \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \quad (35)$$

(f: Fermifunktion)

Die Berechnung von $\mathcal{G}(T)$ wird durch die energieabhängige Relaxationszeit $\tau(E)$ erheblich erschwert: Allen (1976) führt eine Lösung der Gleichung (35) nur für Nb durch.

Im folgenden wird eine Näherung von Nakayama und Tsuneto (1978) verwendet. Eine detaillierte Aufschlüsselung dieser Arbeit würde an dieser Stelle zu weit führen. Die Autoren benutzen neben den üblichen Näherungen der Boltzmann-Theorie ein Modell der Zustandsdichte folgender Form:

$$N(\mathcal{E}) = N_0 \left(1 + \lambda \frac{a^2}{\mathcal{E}^2 + a^2} \right) \quad (36)$$

$\mathcal{E} : = E - E_F$

N_0 : konstanter Beitrag der übrigen Bänder zur Zustandsdichte

λ, a : Konstanten (Höhe bzw. Breite des Peaks)

Der Einfluß der Gitterfehler wird durch eine der Lebensdauerverbreiterung entsprechende Energie Γ berücksichtigt:

$$a \rightsquigarrow a + \Gamma$$

$$\tilde{N}(\mathcal{E}) = N_0 \left(1 + \lambda \frac{a(\Gamma + a)}{\mathcal{E}^2 + (\Gamma + a)^2} \right) \quad (37)$$

d.h. Peakhöhe und Peakbreite werden durch einen Faktor $\frac{a}{\Gamma + a}$ erniedrigt bzw. verbreitert. Zur weiteren Vereinfachung wird das Phononenspektrum durch ein Einsteinspektrum ersetzt:

$$F(\omega) = \text{const } \delta(\omega - \omega_0)$$

Als Endformel für den thermischen (sd-)Widerstand ergibt sich damit:

$$S_{sd} = \lambda a \left\{ \frac{\frac{\hbar \omega_0}{2 k_B T}}{\sinh\left(\frac{\hbar \omega_0}{2 k_B T}\right)} \right\}^2 \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(2\pi k_B T)^2}{(\hbar \omega_n + a + \Gamma)^2 + (\hbar \omega_0)^2} \quad (38)$$

$\omega_n = \pi \frac{\hbar T}{\mathcal{E}} (n+1)$: Matsubara-Frequenzen

Der thermische Anteil des spezifischen Widerstands (normiert in der hier üblichen Weise auf den Wert der "ungeschädigten" Probe (ρ klein gegen α) bei 273K) wurde aus (38) berechnet und mit den experimentellen Kurven, dargestellt durch die Anpassung nach der Woodard-Cody-Formel (32), verglichen. Die Ergebnisse für einige verschieden geschädigte V_3Si -, Nb_3Sn - und Nb_3Ge -Proben sind in den Abb. 58-60 und in Tabelle 11 dargestellt. Besonders hervorzuheben ist:

- Die Abnahme des temperaturabhängigen Anteils des spezifischen Widerstands kann im Rahmen dieser Theorie allein durch die Verbreiterung (und damit die Abnahme der Peakhöhe) des Peaks der Modellzustandsdichte erklärt werden. ω_0 ändert sich nur wenig.

$\frac{T}{T_0}$ aus Gleichung (38) und T_0 aus Gleichung (32) stimmen im Rahmen der Fehler überein; die physikalische Bedeutung der typischen Temperatur der Woodard-Cody-Formel könnte also durch die Einsteinfrequenz des Phononenspektrums der Formel von Nakayama und Tsuneto erklärt werden.

Nach einer Arbeit von Golovashkin et al., (1977) fällt T_0 aus der Woodard-Cody-Formel mit dem niederenergetischen Maximum der (realen) Phononenspektren in allen Fällen, wo der Vergleich möglich ist, zusammen. Die gute Übereinstimmung der Formel (38) mit den experimentellen Daten und den Ergebnissen aus der Anpassung an die Woodard-Cody-Formel (32) läßt sich also durch die der Formel von Nakayama und Tsuneto inhärente "Auswahlregel" für Phononenfrequenzen (Einsteinpektrum) als selektive Elektron-Phonon-Streuung bedingt z.B. durch die spezielle Topologie der Fermioberfläche (planare Bereiche etc.; vgl. Ting et al., (1979)) deuten. In einer neueren Arbeit (Ting et al., 1979) mit Hilfe einer anderen Formulierung der sd-Interbandstreuungstheorie werden sehr ähnliche Schlußfolgerungen gezogen.

Probe	T_0 (K)	$\tilde{\omega}$	$\frac{1}{\lambda_s} \text{ (K)}$	$\frac{\tilde{\omega}}{\lambda_s} \text{ (K)}$	$\frac{1}{\lambda_s} T_0 \text{ (K)}$
V_2O_5	16,40	0,36	330	160	60
	8,10	0,17	330	160	300
Nb_2Se_5	17,70	1,24	300	46	20
	8,10	1,066	300	110	130
Nb_2Se_6	16,40	1,10	360	100	60
	7,40	1,046	400	160	300

Tabelle 11: Ergebnisse der Fits von $\mathcal{G}(T)$ einiger ausgewählter Proben mit der Formel von Nakayama und Tsuneto (Gleichung (38)). Man erkennt, daß das Abflachen des $\mathcal{G}(T)$ -Verlaufs bei der Schädigung hauptsächlich durch Vergrößerung der "Verbreiterungsenergie" $\tilde{\omega}$ erklärt werden kann. $\frac{\tilde{\omega}}{\lambda_s}$ stimmt sehr gut mit der typischen "Temperatur" T_0 der Woods-Saxon-Formel überein (vgl. Tabelle 10). Die Normierung (Parameter λ_s) ergibt für den Wert der ungeschädigten Probe $\frac{1}{\lambda_s}^{\text{norm.}}$ (273K, 2400K).

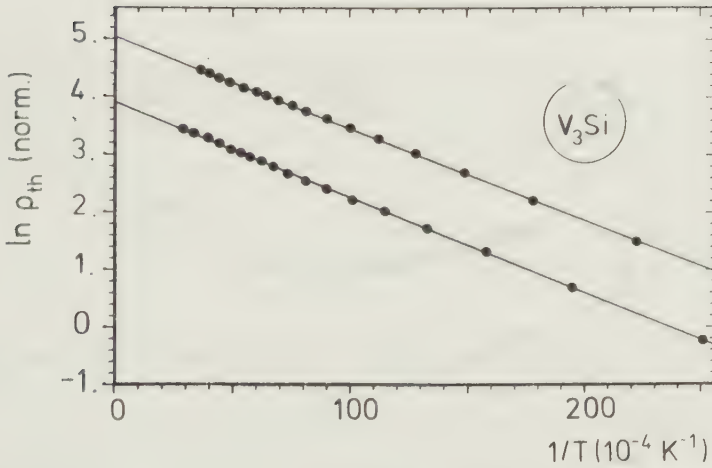


Abb. 58: Vergleich der nach Gleichung (38) berechneten Werte (Punkte) mit der Anpassung der experimentellen Daten nach der Woodard-Cody-Formel (32). Auftragung, Normierung und Proben entsprechen denen der Abb. 54-56. Zur Überprüfung wurde hier der lineare Term der Woodard-Cody-Formel mitbenützt; die Änderungen gegenüber den Abb. 54-56 sind innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigbar.

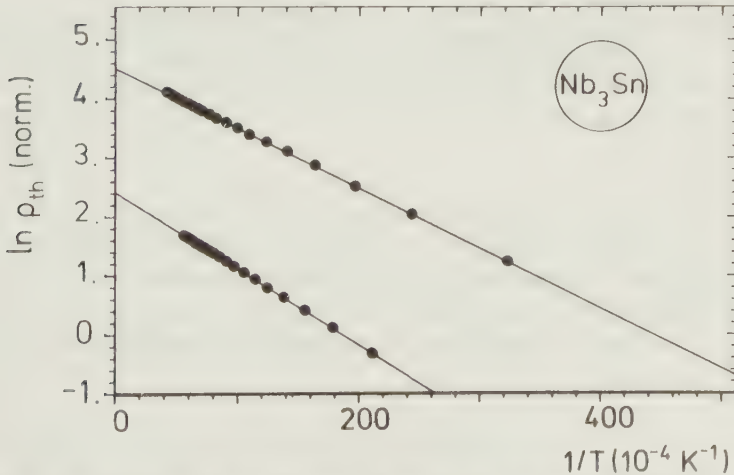


Abb. 59: Vergleich der Ergebnisse der Formeln von NakaYama und Tsuneto (Gleichung (38)) und von Woodard und Cody (Gleichung(32)) für zwei Nb₃Sn-Proben (s. Abb. 58 und Abb. 55).

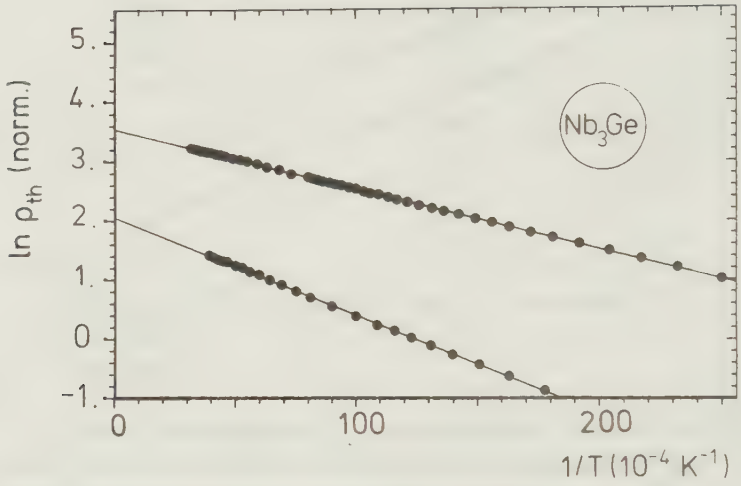


Abb. 60: Vergleich der Ergebnisse der Gleichungen (38) und (32) für zwei Nb_3Ge -Proben (s. Abb. 58 und Abb. 56).

Trotz des Erfolges dieser Theorien, die alle ungewöhnlich scharfe Strukturen von $N(E)$ in der Nähe ($\pm \hbar\omega_{\text{Debye}}$) der Fermienergie benötigen, sollte das Unbehagen bei der Anwendung solcher Vorstellungen in (z.B.) folgenden Punkten formuliert werden:

- Nicht alle A15-Materialien, die die Anomalie in $\rho(T)$ zeigen, besitzen eine starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität χ (z.B. $\text{Nb}_3(\text{Al,Ge})$, Nb_3Al).
- Auch A15-Verbindungen mit niedrigem T_c und relativ kleinem γ zeigen das Sättigungsphänomen (z.B. Nb_3Sb). Die oben erwähnten Theorien würden aber sowohl einen anomalen Temperaturverlauf des elektronischen Anteils der spezifischen Wärme, als auch höhere Sprungtemperaturen erwarten lassen.
- Es ist unwahrscheinlich, daß ein Effekt, der auch z.B. in fehlgeordneten TiAl-Legierungen (Mooij, 1973) auftritt, von einer nur für die A15-Materialien in geordneter Form typischen Anomalie der elektronischen Zustandsdichte abhängen soll.
- Der in diesen Modellen immer noch zu berücksichtigende Anteil der sp-Elektronen müßte nach der vollständigen thermischen Aktivierung des d-Peaks trotzdem zu einer Sättigung bzw. Abnahme der negativen Abweichung von der Linearität in $\rho(T)$ führen, was z.B. an Nb_3Sb nicht beobachtet wird (Fisk, Webb, 1976).
- Es ist schwierig, sich vorzustellen, daß zwar die Streuprozesse an Gitterfehlern eine starke Verbreiterung der Strukturen in $N(E)$ bewirken, daß aber die thermischen Streuprozesse keine Verschmierung von $N(E)$ bewirken sollen, obwohl der Hochtemperatursättigungswert des Widerstands nahezu mit dem Hochdosis-Sättigungswert von ρ_0 übereinstimmt.

7.3) Exotische Kanäle in der Elektron-Phonon-Streuung: Erweiterungen der Bloch-Boltzmann-Theorie des spezifischen Widerstands

Im Zusammenhang mit der Deutung von $\rho(T)$ der Al₅-Verbindungen werden u.a. noch folgende, über die Grundannahmen der Standardformulierung hinausgehende Erweiterungen der Bloch-Boltzmann-Theorie vorgeschlagen:

1. Debye-Waller-Faktoren: Phonon-Korrekturen des Elektron-Phonon-Vertex

In Analogie zur Röntgenstreuung sollten die virtuelle Emission und Reabsorption von Phononen die Stärke des Streupotentials für die Streuung eines Elektrons an einem auslenkten Atom herabsetzen (Allen, 1979; Visschers, 1978). Dieser Effekt würde eine negative Abweichung vom $\rho(T)$ -verlauf bewirken. Als Einwände werden erhoben, daß diese Korrekturen für alle Metalle von gleicher Größenordnung sein sollten (Allen, 1979) und daß Phonon-Vielfachstreuungsprozesse, die diesen Abweichungen entgegenwirken, in der gleichen Ordnung der Störungstheorie eingehen (Snam, Ziman, 1963).

2. Phonon-Drag-Effekt

Abweichungen des Phononenspektrums von der thermischen Gleichgewichtsverteilung (vgl. Annahme 4. der Bloch-Boltzmann-Theorie am Anfang dieses Teils der Arbeit) setzen u.a. ebenfalls den spezifischen Widerstand herab (Jäckle, 1978). Da aber Phonon-Phonon- und Phonon-Gitterfehlerstreuung das Phononensystem u.a. innerhalb der Relaxationszeit für Elektron-Phonon-Streuung wieder ins Gleichgewicht gelangen lassen, wird dieser Effekt eher nur für reine Metalle bei tiefen Temperaturen erwartet (Jäckle, 1978; Allen 1979). Es kann allerdings nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden, daß starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung Phonon-drag auch bei hohen Temperaturen bewirken könnte.

3. Phonon-Ineffektivität

Bei kurzen mittleren freien Weglängen sollten Phononen mit einer Wellenlänge $\lambda_q \ll l$ nicht mehr zum spezifischen Widerstand beitragen (Cote, Meisel, 1978).

In einfacher Näherung ist die untere (ω -)Schranke des Phononenspektrums dem Widerstand proportional. Diese Möglichkeit wurde zuerst von Pippard (1955) auf die Deutung von Experimenten zur Ultraschallabschwächung angewandt (Pippard-Ziman-Bedingung) und erlaubt auf einfache Weise sowohl eine Deutung der $\rho(T)$ -Kurven als auch der T_C -Erniedrigung bei der Fehlordnung (s. Abschnitt G). Neben einer starken Kritik aus theoretischer Sicht (Allen, 1979) läßt sich u.a. einwenden, daß $\alpha^2 F(\omega)$, bestimmt aus Messungen an supraleitenden Tunnелеlementen, gerade bei amorphen Metallen eine starke Erhöhung bei niedrigen Phononenfrequenzen gegenüber dem kristallinen Zustand zeigt (vgl. Bergmann, 1976). Daneben bleibt in diesem Modell auch die Sättigung des Restwiderstands ohne Erklärung.

4. Anderson-Lokalisierung

Lokalisierte Elektronenzustände sind durch ein Verschwinden der elektrischen Leitfähigkeit bei $T=0$ charakterisiert (Mott, Davis, 1971; Thouless 1974; Mott, 1967, 1978). Elektrischer Transport ist nur bei endlichen Temperaturen durch Phononenaktivierung ("hopping"-Leitfähigkeit) oder durch thermische Aktivierung von Elektronen über eine Beweglichkeitsgenze in der Nähe der Fermienergie hinweg möglich. Ein Metall-Isolatorübergang durch Absenken der Fermienergie unter eine Beweglichkeitskante in $N(E)$ wird oft als Anderson-Lokalisierung bezeichnet (Anderson, 1958). Mott (1967, 1978) hat als minimale metallische Leitfähigkeit vor Beginn dieses Prozesses einen Wert von $250-1000 (\Omega \text{cm})^{-1}$ angegeben. Diese Existenz eines maximal möglichen spezifischen Widerstands wurde schon oft zur Erklärung von Sättigungsphänomenen im Widerstand fehlgeordneter Metallegierungen herangezogen. Obwohl der maximal mögliche Mott'sche Widerstand im Bereich von $1000-4000 \mu\Omega \text{cm}$ liegt, sich also deutlich vom Sättigungswert der A15-Verbindungen (Größenordnung $160 \mu\Omega \text{cm}$) unterscheidet, wurde diese Vorstellung neuerdings auch auf Sättigungsphänomene in A15-Verbindungen angewandt (Imry, 1980). Formal wird die beginnende Anderson-Lokalisierung mit der Divergenz von Termen höherer als 3. Ordnung in $\frac{1}{k_F T}$ (k_F : Fermiwellenzahl) der Entwicklung von ρ nach Potenzen von $\frac{1}{k_F T}$ (vgl. Annahme 2 der Bloch-Boltzmann-Theorie am Anfang dieses Teils der Arbeit) in Zusammenhang gebracht (Langer, Neal, 1966; Allen 1979). Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist

jedoch noch nicht klar gezeigt, inwieweit insbesondere die Hochtemperatursättigung des spezifischen Widerstands von Al₅-Verbindungen mit der Rolle der Anderson-Lokalisierung zusammenhängt. Der spezifische Widerstand im stark ferriordneten Zustand wird im nächsten Abschnitt eingehender behandelt.

5. Aufgabe der halbklassischen Näherung

Um die Temperaturabhängigkeit elektronischer Zustände explizit in einer Theorie des spezifischen Widerstands berücksichtigen zu können, bezogen Chakraborty und Allen (1978, 1979) auch Streuprozesse mit ein, die zu einer Änderung des Bandindex n führen. Die halbklassische Beschleunigungsgleichung $\hbar \dot{\mathbf{k}} = -e\mathbf{E}$ und die Definition der Stromdichte $\vec{j} = -e \sum_n \vec{v}_n \phi_n (-\frac{\partial f}{\partial E_n})$ (vgl. Annahme 1 der Bloch-Boltzmann-Theorie am Anfang von Teil F) müssen durch Terme erweitert werden, die die Interband-Übergänge bzw. die "Interbandströme" beinhalten. Nach Meinung der Autoren liefern Beiträge dieser Zusatzterme in höheren Ordnungen Störungstheorie zusammen mit "normalen" Prozessen über neuen "Ausgangskanal" für Elektron-Phonon- bzw. Gitterfehler-Streuereignisse einen zusätzlichen Beitrag zur Gleichstromleitfähigkeit. Neben der wie sonst auch durch Streuprozesse nach oben beschränkten Leitfähigkeit besitzt dieser Beitrag in 1. Ordnung dieser Theorie einen Minimalwert der Größenordnung $\sigma_{\min} \sim \frac{4}{2\pi} \frac{ne^2}{m} \frac{1}{E_B}$ ($E_B \approx 5$ eV: typischer Bandabstand). Für eine Konzentration der Leitungselektronen $n = 6 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (Pippards Standardmetall) und $E_B = 5$ eV beträgt der maximal mögliche spezifische Widerstand $\rho_{\max} \approx 200 \mu\Omega \text{ cm}$.

Mit Hilfe dieser Theorie läßt sich also die Vorstellung vom maximalen Neben-schlußwiderstand rechtfertigen: Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands von Al₅-Verbindungen läßt sich durch Parallelschalten des idealen Boltzmann-widerstands ρ_{id} und $\rho_{\max}$ empirisch sehr gut beschreiben (Wiesmann et al., 1977; "shunting resistor"-Formel):

$$\frac{1}{\rho(T)} = \frac{1}{\rho_{\text{id}}(T)} + \frac{1}{\rho_{\max}} \quad (39)$$

Zum Vergleich dieser Formel mit dem Experiment wurde die Hochtemperaturnäherung ($T \gg \theta_D$) verwendet:

$$\rho_{\text{id}}(T) = \rho_{\text{id}}(0) + \rho_1 T \quad (40)$$

Der Wert der Konstanten ist (s. Gleichung (27)-(29))

$$S_1 := \text{const} = 8 \pi^2 \frac{\hbar^3}{k} \frac{\lambda_{tr}}{\Omega_p^2}$$

$$\text{mit } \Omega_p^2 = 4/3 \pi e^2 N(E_F) \langle v^2(E_F) \rangle$$

Damit wird $S(T)$ oberhalb etwa 150K sehr gut beschrieben. Allen (1979) konnte mit Hilfe des "realen" Phononenspektrums im Temperaturbereich zwischen 20K und 900K $S(T)$ von Nb_3Sn berechnen. Abb. 61 zeigt in normierter Darstellung die Zerlegung des gemessenen Widerstands $S_{\text{tot}}(T)$ in $S_{\text{id}}(T)$ und S_{max} . Dabei wurde aus Gleichung (39) $S_{\text{id}}(T)$ aus den Meßwerten folgendermaßen bestimmt (mit der üblichen Normierung auf 273K):

$$S_{\text{id}}(T) = \frac{S_{\text{tot}}(T) S_{\text{max}}}{S_{\text{max}} S_{\text{tot}} - S_{\text{id}}(T)} \quad (41)$$

Nebenbedingung ist, daß der auf $T=0$ extrapolierte Wert von $S_{\text{tot}}(T)$ mit dem berechneten Wert übereinstimmt; als Bestimmungsgleichung für den "idealen" Boltzmannwiderstand bei $T=0$ erhält man also:

$$S_{\text{id}}(0) = \frac{S_0 S_{\text{max}}}{S_0 - S_{\text{max}}} \quad (42)$$

Damit enthält Gleichung (41) im Hochtemperaturfall nur noch 2 frei wählbare Parameter: S_{max} und die Steigung von S_{id} . Allgemein war der so aus den Meßwerten bestimmte ideale Boltzmannwiderstand oberhalb $\approx 150\text{K}$ linear in T . Um aber künftig aus der Steigung von $S_{\text{id}}(T)$ mit Hilfe von Bandstrukturdaten von $(\frac{n}{m})_{\text{eff}} \lambda_{\text{Tr}}$ zu bestimmen und damit ein Maß für den supraleitenden Elektron-Phonon-Kopplungsparameter λ zu gewinnen, sollten noch Meßwerte bis ca. 600K hinzugezogen werden. Wo vergleichbare Proben vorliegen, stimmen die Parameter von Gleichung (39) gut mit den Daten von Wiesmann et al. (1977) und Gurvitch (1979) überein.

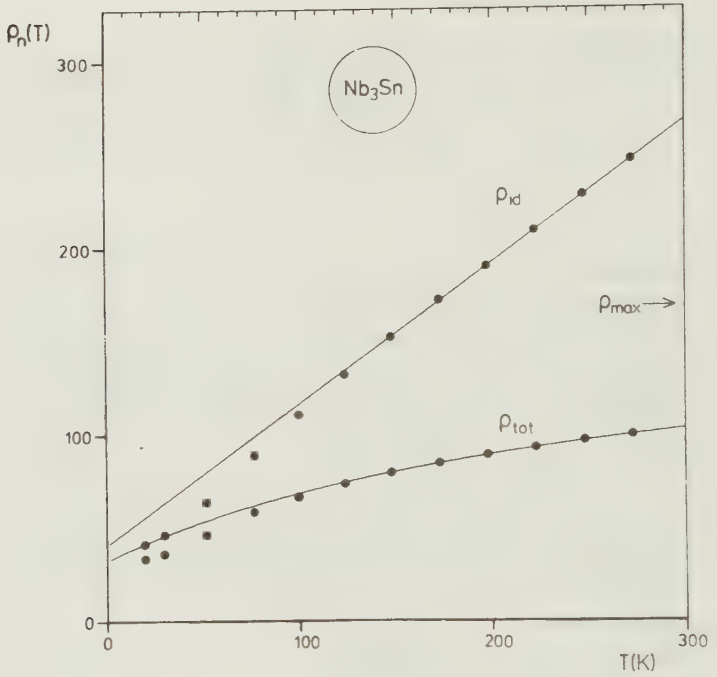


Abb. 61: Zerlegung des Widerstands der Nb₃Sn-Probe # 76 ($T_c = 17.76$) nach der "shunting resistor"-Formel. ρ_{tot} : normierter Meßwert ($\rho_{tot}(273K) = 100$); ρ_{id} : idealer Boltzmannwiderstand, ρ_{max} : Wert des "Parallelwiderstands". ρ_{id} und ρ_{max} sind ebenfalls auf $\rho_{tot}(273K) = 100$ normiert. Mit $\rho(273K) = 80 \mu\Omega cm$ ergibt sich: $\rho_{max} = 134.4 \mu\Omega cm$, Steigung von ρ_{id} : $0.60 \mu\Omega cm/K$.

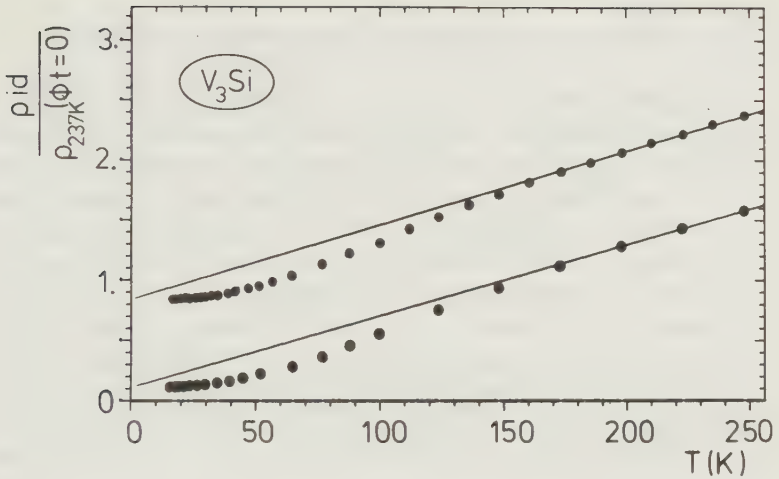


Abb. 62: Idealer Boltzmannwiderstand als Funktion der Temperatur für zwei V_3Si -Proben verschiedenen Fehlordnungsgrads. Die Punkte wurden nach dem im Text angegebenen Verfahren aus den Meßwerten berechnet. Die eingezeichneten Geraden wurden mit Hilfe linearer Ausgleichsrechnung an die Werte oberhalb 150K angepaßt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Die Abb. 62-64 enthalten $\mathcal{S}_{id}$ (normiert) als Funktion der Temperatur für V_3Si -, Nb_3Ge - und Nb_3Sn -Proben im ungeschädigten und bestrahlten Zustand. Die Parameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Der Nebenschlußwiderstand $\mathcal{S}_{max}$ ändert sich mit zunehmender Schädigung nur wenig und stimmt im Rahmen der Fehler gut mit den experimentellen Hochtemperatursättigungswerten (Fisk, Webb, 1976) und dem Hochdosis-Sättigungswert von $\mathcal{S}_0$ überein.
- Die Steigung $\mathcal{S}_1$ der $\mathcal{S}_{id}(T)$ -Kurven ändern sich nur wenig; d.h. die Änderung von $\mathcal{S}_{id}$ durch Bestrahlung wird allein durch das Anwachsen des Restwider-

stands beschrieben. Für $\mathcal{G}_{id}$ gilt also eine Matthiessensche Regel.

- Da $\mathcal{G}_1$ nahezu konstant bleibt, kann aus der Steigung von $\mathcal{G}_{id}(T)$ kein Maß für die Änderung des Elektron-Phonon-Kopplungsparameters als Funktion von T_c bzw. $\mathcal{G}_0$ bestimmt werden. Mit Hilfe experimenteller Ω_p -Daten aus (40) berechnete λ_{tr} -Werte der ungeschädigten Proben sind nicht allzu verschieden von den λ_{SL} -Werten, die mit Hilfe der McMillan-Formel aus T_c bestimmt wurden. Der größte Unsicherheitsfaktor ist die Drude-Plasmafrequenz Ω_p , die quadratisch in (40) eingeht. Aus Bandstrukturdaten berechnete Ω_p -Werte (Klein et al., 1979) sind allgemein größer (4.00 - 4.35 eV) und ergeben höhere λ_{tr} -Werte (V_3Si : 1.67, Nb_3Sn : 2.38, Nb_3Ge : 2.95). Das relative Verhältnis von λ_{tr} für diese Materialien stimmt jedoch bemerkenswert gut mit der relativen Änderung der entsprechenden λ_{SL} -Werte (V_3Si : 1.04, Nb_3Sn : 1.78, Nb_3Ge : 2.1; vgl. Teil G) überein.

Von den bisher näher behandelten Modellen für den spezifischen Widerstand von A15-Verbindungen kommt das hier beschriebene Konzept der Erweiterung der halbklassischen Bloch-Boltzmann Theorie als einzige mit der weitgehenden Aufrechterhaltung gewohnter Vorstellungen und insbesondere ohne spezifische Annahmen über z.B. scharfe Strukturen in der elektronischen Zustandsdichte, die wohl nicht bei jeder dieser Verbindungen vorhanden sind, aus. Eine detaillierte Auswertung des komplizierten Gleichungssystems von Chakraborty und Allen (1978, 1979) erscheint daher wünschenswert, um insbesondere auch die Aussagen über andere Transportgrößen, wie z.B. die Thermokraft, die für A15-Verbindungen ebenfalls anormal verläuft (vgl. Abschnitt B6)), überprüfen zu können.

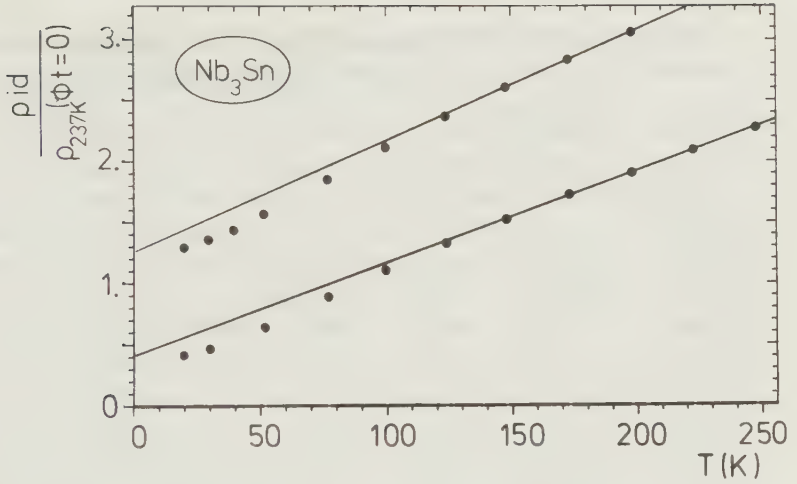


Abb. 63: $\frac{\rho_{id}}{\rho_{237K}(\phi t=0)}$ (normiert) als Funktion der Temperatur für zwei Nb_3Sn -Proben im ungeschädigten (untere Kurve) und bestrahlten Zustand (obere Kurve). (vgl. Abb. 62 und Tabelle 12).

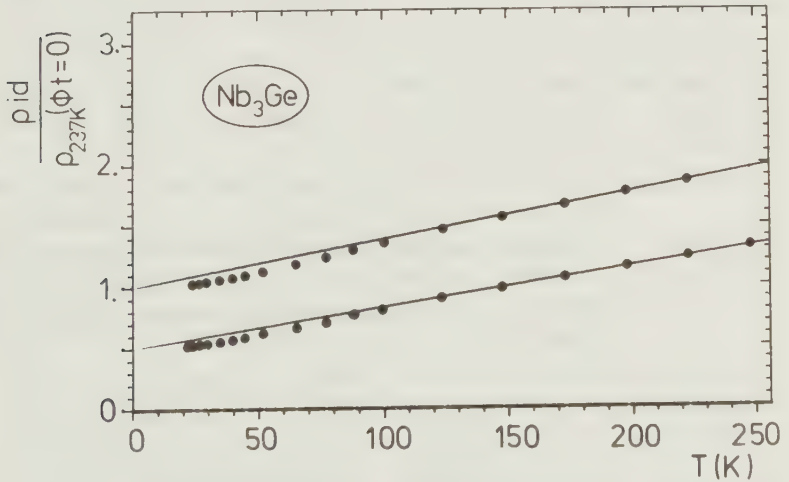


Abb. 64: $\frac{\rho_{id}}{\rho_{237K}(\phi t=0)}$ (normiert) als Funktion der Temperatur für zwei Nb_3Ge -Proben (vgl. Abb. 62, 63 und Tabelle 12).

Material	T_c (K)	Ω_p (eV)	$g_1 (\frac{\mu\Omega_{cm}}{K})$	$g_{max} (\mu\Omega_{cm})$	λ_{TR}	λ_{SL}
V_3Si	15.42	2.8	.415	166	.81	.97
V_3Si, b	11.43	2.8	.399	168	.78	.78
Nb_3Sn^*	17.9	3.0	.57	133	1.29	1.78
Nb_3Sn	17.76	3.0	.604	134	1.35	1.76
Nb_3Sn, b	8.27	3.0	.548	148	1.23	1.06
Nb_3Ge^*	19.2	3.0	.532	133	1.13	1.74
Nb_3Ge	18.46	3.0	.627	148	1.33	1.70
Nb_3Ge, b	16.22	3.0	.630	150	1.33	1.50

* Daten von Wiesmann et al., (1977)

Zusatz b: Mit 20 MeV ^{32}S bestrahlte Proben

Tabelle 12: Ergebnisse der Anpassung von $g(T)$ mit der "shunting-resistor"-Formel. Die Drude-Plasmafrequenzen Ω_p für V_3Si und Nb_3Ge sind den experimentellen Daten von Yao und Schnatterly (1978) entnommen, der Wert für Nb_3Sn ist vermutet. λ_{SL} wurde mit Hilfe der Mc-Millan Formel aus T_c berechnet (bezüglich der verwendeten Parameter, vgl. Teil G).

F4) Existenz einer minimalen metallischen Leitfähigkeit? - Vergleich mit anderen fehlgeordneten Systemen

Der im vorangegangenen Abschnitt diskutierte Mechanismus der Widerstands-sättigung ist bei weitem nicht der einzig denkbare. Darüber hinaus ist die Existenz von Grenzwerten sowohl für den thermischen Widerstand als auch für den Restwiderstand bei starker Fehlordnung keineswegs auf die A15-Systeme beschränkt. Im folgenden soll versucht werden, die beobachteten Ergebnisse mit allgemeineren theoretischen Vorstellungen und Experimenten zu anderen Systemen mit hohem spezifischen Widerstand in Zusammenhang zu bringen. Die Diskussion folgt dabei den Veröffentlichungen von Mott (1967, 1978), Mott und Davis (1971), Thouless (1974) über Leitfähigkeit in fehlgeordneten bzw. nichtkristallinen Festkörpern und den experimentellen Arbeiten von Fisk und Lawson (1973), Fisk und Webb (1976), Mooij (1973) und Kosinski (1980). Es sei angemerkt, daß die hier verwendeten theoretischen Vorstellungen eine Möglichkeit zur Klassifizierung darstellen und noch weiterer Ausarbeitung und Bestätigung bedürfen. Allgemein wird der Unterschied zwischen statistischer ("heißer" Festkörper, statistisch dichteste Packung harter Kugeln) und topologischer (z.B. Mikrokristalle) Fehlordnung vernachlässigt, so daß Unterschiede in der Struktur- stark fehlgeordnet kristallin oder amorph- erst bei der Untersuchung der mikroskopischen Ursachen von Bedeutung werden. Ioffe und Regel (1960) geben zwei Kriterien für die mittlere freie Weglänge l an, die die Gültigkeit der Vorstellungen, die der halbklassischen Bloch-Boltzmann-Theorie entnommen sind, nach oben begrenzen:

1. l unterschreitet die Wellenlänge λ der Leitungselektronen: $l < \lambda$

2. l wird kleiner als der Atomabstand a : $l < a$

Im ersten Fall verliert das Konzept der mittleren Geschwindigkeit seinen Sinn; Kriterium 2 ist nicht vereinbar mit der kinematischen Vorstellung von Stößen der Ladungsträger. Der Unterschied zwischen beiden Kriterien wird wegen der Ladungsträgerkonzentrationen nur für Halbleiter wirksam. Für Metalle läßt sich dafür einfach $k_F l < 1$ schreiben (vgl. Annahme 2

der Beschreibung der Bloch-Boltzmann-Theorie am Anfang dieses Teils der Arbeit). Der Minimalwert für ρ ist somit durch den Atomabstand a gegeben. Für die untere Schranke der Leitfähigkeit schlagen Mott und Davis (1971) folgende Formel vor:

$$\rho = \frac{e^2 a}{12 \pi^3 k} S g^2 \quad (43)$$

$g = N(E_F)/N(E_F)_F$, $S = 4 \pi k_F^2$: Fermioberfläche

$N(E_F)_F$: Zustandsdichte an der Fermikante eines freien Elektronengases mit gleicher Ladungsträgerkonzentration

Der elektrische Widerstand kann in diesem Bereich also nur durch Verringern der Zahl der Konzentration der freien Ladungsträger erhöht werden. Ohne auf Unterschiede in der Beschreibung einzugehen, läßt sich die Art der Elektronenzustände in der Nähe der Fermienergie hier durch die Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstandes beschreiben (Mott, Davis, 1971; Mott, 1978; Thouless, 1974):

1. "Überlappende" Zustände (extended states: "Mott-Regime"): ρ ist nur schwach temperaturabhängig (Größenordnung: einige Prozent Änderung zwischen Heliumtemperatur und Raumtemperatur), positive und negative Temperaturkoeffizienten werden beobachtet. Obwohl die Ziman-Theorie für den Widerstand flüssiger Metalle (Ziman, 1960) streng genommen nur für relativ große mittlere freie Weglängen gilt, kann $\rho(T)$ metallischer Gläser und auch hochgeschädigter AlS-Verbindungen über die Temperaturänderung des Struktur-faktors $S(k)$ zumindest qualitativ gut erklärt werden (vgl. Abschnitt D6). Motts (1979) Kriterium für diesen Fall in Gleichung (43) ist $g \approx 1$. Damit erhält man für die hier betrachteten AlS-Verbindungen mit einer Valenzelektronenkonzentration pro Atom $\bar{z} = 4.75$ und dem in Abschnitt D2 benutzten Wert $S/S_F = 0.5$ (Index F: Freies Elektronengas) mit $a = 5.3 \text{ \AA}$, $\rho_{\max} = 208 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ in befriedigender Übereinstimmung mit dem experimentellen Wert von $\approx 150 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$.

2. (Exponentiell) lokalisierte Zustände: $\rho(T)$ wird bei höheren Temperaturen durch die thermische Aktivierung von Elektronen in Zustände mit höherer Beweglichkeit (Anregung über die "Mobilitätskante") bestimmt; bei tiefen Temperaturen findet man nur phononeninduzierte "Hopping"-Leitfähigkeit ($\rho(T) \propto \exp(\text{const.} T^{-1/4})$; die thermische Widerstandsänderung ist insgesamt wesentlich größer als in Fall 1; typisch sind große negative Temperaturkoeffizienten bei tiefen Temperaturen. Mott (1978) gibt als Kriterium für das Einsetzen der Anderson-Lokalisierung als "minimale metallische Leitfähigkeit" an:

$$\rho \approx \text{const} \frac{e^2}{\pi a} \quad (44)$$

Die Konstante ist dabei im Bereich 0.1 - 0.02; für $a = 5\text{\AA}$ erhält man maximale Widerstandswerte von $\approx 2000-7000 \mu\Omega\text{cm}$.

Der Übergang zwischen dem Mott-Regime (Fall 1) und der Anderson-Lokalisierung (Fall 2) läßt sich am Beispiel der amorphen NbGe-Legierungen mit Ge-Konzentrationen zwischen ≈ 10 und 90 at.% sehr deutlich sehen. Diese kalt kondensierten Schichten bleiben bis zu Ge-Anteilen von ca. 80 at.% supraleitend, der Temperaturkoeffizient von ρ ist schwach negativ und wächst zusammen mit der Ge-Konzentration leicht an; bei ≈ 88 at.% Ge verschwindet die Supraleitung und $\rho(T)$ ändert sich ähnlich amorphem, dotiertem Ge wie $\exp(\frac{T_0}{T^{1/4}})$ (Kosinski, 1980).

Der Sättigungswert des spezifischen Restwiderstandes der hier betrachteten A15-Verbindungen V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge ist offensichtlich dem Mott-Regime (Fall 1) zuzuordnen. Die Abb. 48 und 49 zeigen für Nb_3Ge - und V_3Si - Proben kurz vor bzw. beim Erreichen des Maximalwerts von ρ_0 nur geringe Änderungen von $\rho(T)$. Nb_3Sn verhält sich sehr ähnlich (vgl. Abb. 43). Abb. 66 zeigt die Differenz $\rho_{\text{th}}: = \rho(273\text{K}) - \rho(24\text{K})$ als Funktion von ρ_0 . Wie schon ungefähr aus Abb. 44 ersichtlich, nimmt ρ_{th} mit ρ_0 monoton ab und beträgt im Bereich des Hochdosis-Sättigungswertes ungefähr $-5 \mu\Omega\text{cm}$ (vgl. Abb. 46). In diesem Bereich liegt auch ρ_{th} von Nb_3Sn und V_3Si (vgl. Adrian et al., 1978; Söldner, 1980). Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß im Nb_3GeH_x -System (Nb_3Ge -Proben wurden dazu in wässriger HCl erhitzt) für x

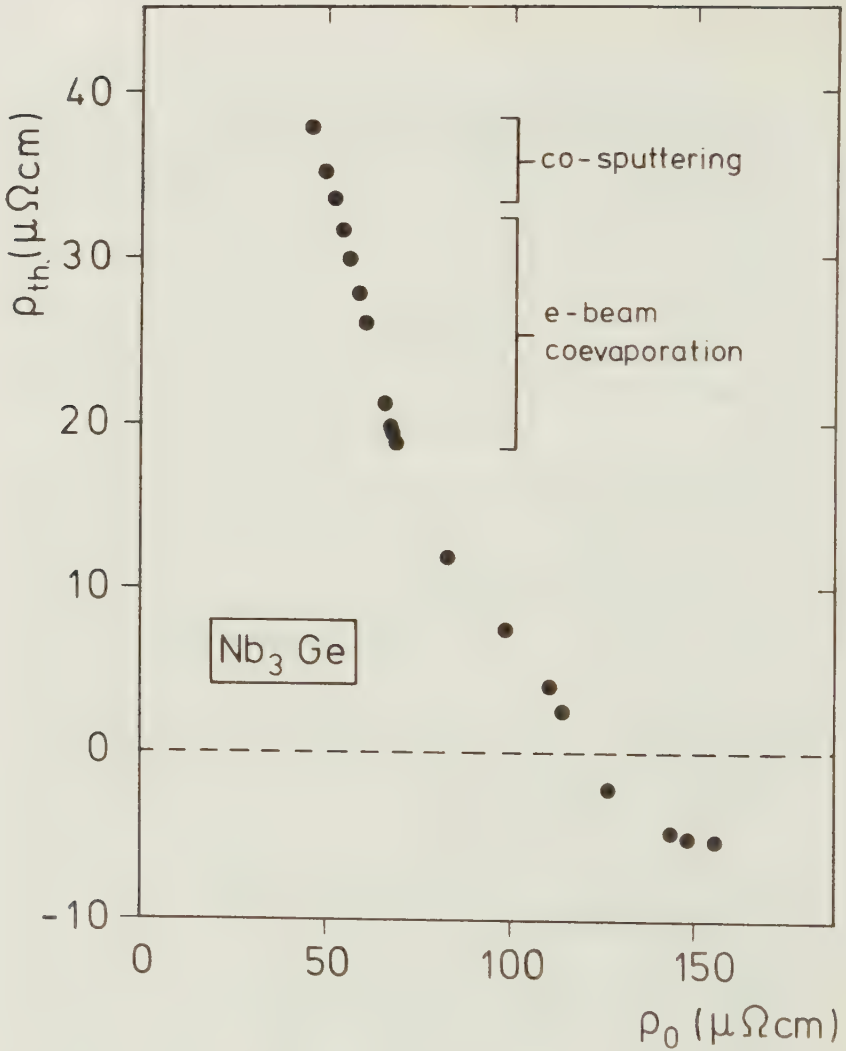


Abb. 66: $\rho_{th} = \rho(273\text{K}) - \rho(24\text{K})$ als Funktion von $\rho_0 = \rho(24\text{K})$ für Nb_3Ge . Die Klammern bezeichnen die maximale Variation bei den Ausgangsmaterialien; Abweichungen der herstellungsbedingten ρ_{th} - ρ_0 -Korrelation von der bestrahlungsinduzierten waren nicht festzustellen.

zwischen 1 und 1.3 bei Sprungtemperaturen um 1.4K und ähnlichen Widerstandswerten noch Restwiderstandsverhältnisse von 1.1 - 1.2 d.h. ein positiver, im Vergleich zu den hochgeschädigten, undotierten Proben also wesentlich größerer Temperaturkoeffizient beobachtet wurde. Ähnliche Ergebnisse existieren auch für das Nb_3SnH_x -System (Nölscher, 1980). Trotz ungefähr gleichen Atomabstandes besitzt das Hydrid offenbar einen größeren Maximalwert von ϱ .

Das Erreichen des Mott-Regimes wurde bereits früher zur Deutung der zunehmend negativen Abweichung von der Linearität von $\varrho(T)$ bei Übergangsmetallen (Fisk, Lawson, 1973) bzw. des Hochtemperatursättigungswertes von ϱ bei Al5-Verbindungen (Fisk, Webb, 1976) herangezogen. Ähnliche Ergebnisse wurden jedoch auch bei einer großen Anzahl konzentrierter Übergangsmetallegierungen gefunden (Mooij, 1973). So erhält man z.B. bei TiAl-Legierungen durch Variation der Al-Konzentration zwischen 0 und 33 at% eine den Abb. 42-44 sehr ähnliche $\varrho(T)$ -„Leiter“ (Mooij, 1973, Fig.3). Die Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich folgendermaßen beschreiben:

- Fehlgeordnete Metallegierungen, die mindestens ein Übergangsmetall enthalten, besitzen in einem weiten Konzentrationsbereich bei Absolutwerten in der Größenordnung von $100\mu\Omega\text{cm}$ nur sehr kleine Temperaturkoeffizienten $\alpha = \frac{1}{\varrho} \frac{d\varrho}{dT}$ im Temperaturbereich zwischen 78K und ≈ 600 -1000K. Diese Resultate wurden sowohl bei fehlgeordnet kristallinen als auch bei amorphen Systemen beobachtet.
- Der Hochtemperatursättigungswert von ϱ bei (z.B.) TiAl-Legierungen mit kleiner Al-Konzentration und (bei Raumtemperatur) großem α entspricht dem ϱ -Sättigungswert ($\approx 190\mu\Omega\text{cm}$) bei großen Al-Konzentrationen und sehr kleinem α . Für Al-Konzentrationen zwischen 3% und 11% besteht ein eindeutiger Zusammenhang zwischen $\frac{d\varrho}{dT}(T)$ und $\varrho(T)$; kleine Steigungen scheinen die Folge hoher Widerstandswerte zu sein. Die Auswirkung der "chemischen" Fehlordnung im Ti-Al-System auf $\varrho(T)$ ist der bestrahlungsinduzierten Änderung bei den Al5-Systemen also durchaus vergleichbar.

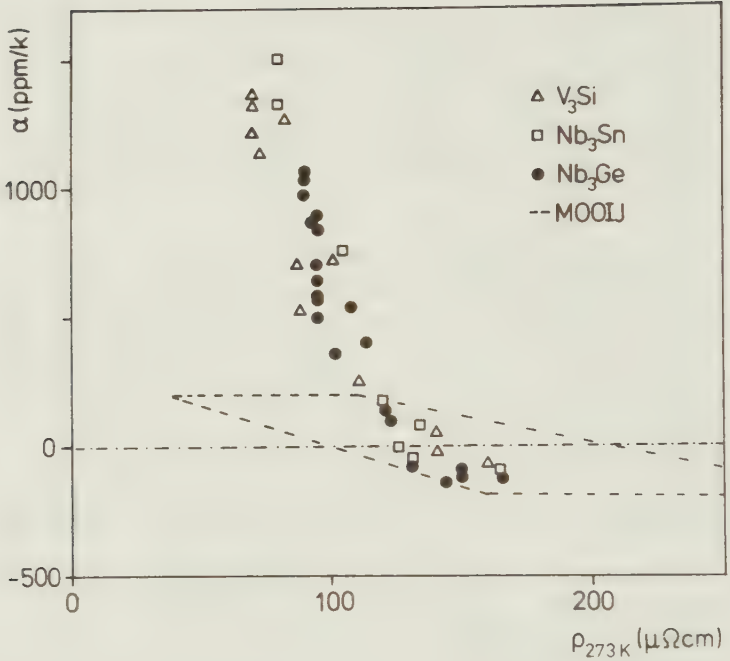


Abb. 67: Temperaturkoeffizient $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$ bei 273K als Funktion von ρ_{273K} für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge . Größere α -Werte mancher unbestrahlten Proben liegen oberhalb des hier gezeigten Ordinatenbereiches. Die gestrichelte Linie umgrenzt den Bereich der von Mooij (1973) bei einer großen Anzahl fehlgeordneter Übergangsmetallegierungen gefundenen Korrelation.

- Bei Legierungen mit kleinen α -Werten wurde (z.B. bei Raumtemperatur) eine Korrelation zwischen α und ρ gefunden.

Abb. 67 zeigt $\alpha(273K)$ als Funktion von $\rho(273K)$ für den größten Teil der bestrahlten V_3Si -, Nb_3Sn -, und Nb_3Ge -Proben (vgl. Lehmann, 1978; Söldner, 1980). Man erkennt, daß die Korrelation im Grenzwert starker Schädigung in dem durch viele andere Legierungen definierten Bereich liegt. Offensichtlich werden unterhalb $\approx 100 \mu\Omega cm$ keine, oberhalb $\approx 200 \mu\Omega cm$ nur negative Temperaturkoeffizienten beobachtet. Für ein gegebenes System (z.B. als Funktion der Fehlordnung) sinkt α monoton mit anwachsendem Widerstand. Bemerkenswert ist weiterhin, daß im gesamten gezeigten Bereich $\alpha \lesssim -200 ppm/K$ offenbar nicht vorkommt.

Diese Ergebnisse lassen folgende Deutung zu:

Übergangsmetallegierungen besitzen einen maximalen spezifischen Widerstand zwischen ≈ 50 und $300 \mu\Omega cm$. Die Sättigung ist unabhängig davon, auf welche Weise diese Werte erreicht wurden (z.B. Fehlordnung oder Temperaturerhöhung) und wird erreicht, wenn die mittlere freie Weglänge die Größenordnung der Atomabstände erreicht. Die A15-Verbindungen stellen keine Ausnahme zu dieser Regel dar. Insbesondere ist die Korrelation zwischen ρ_{th} und ρ_0 und damit auch mit T_c (vgl. Abb. 31 und 32) nicht als Maß für die Änderung der Zustandsdichte der d-Elektronen aufzufassen (vgl. Abschnitt F2), sondern vielmehr auf die Verringerung der Differenz von ρ_{max} und ρ_0 zurückzuführen.

Eine mikroskopische Begründung z.B. der Mott'schen Argumente und der Ioffe-Regel-Kriterien steht allerdings noch aus.

G) Diskussion der Korrelationen: δT_c , $T_c S_0$ und $N_{bs}(E_F) S_0$.

Für die Berechnung der Sprungtemperatur von A15-Verbindungen gelten in noch weit stärkerem Maß die Argumente, die bereits der Diskussion des spezifischen Widerstands vorangestellt wurden: Die komplizierte Gitterdynamik und Elektronenstruktur erlauben zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine ab initio-Berechnung von T_c ; für den fehlgeordneten Zustand ist man vollends auf Modelle angewiesen.

Viele der A15-Anomalien, das Fehlen eines Isotopeneffekts für die B-Atome und die Probleme bei der Auswertung der Tunnelmessungen wie z.B. anomal kleine Werte von μ^* (Parameter der abgeschirmten Coulombabstoßung) haben in der Vergangenheit wiederholt zu Vermutungen anderer Kopplungsmechanismen, wie z.B. Cooperpaarbildung durch Austausch akustischer Plasmonen (Tüttö et al., 1979; vgl. Cohen, 1979), Anlaß gegeben. Neben der Überinterpretation der von Hopfield (1972) angegebenen Wechselbeziehung zwischen Elektron-Phonon-Kopplungsparameter und optischen Eigenschaften (vgl. die vier "Caveats" in Hopfields Artikel) sind auch die verwendeten älteren experimentellen Daten über optische Eigenschaften von A15-Materialien im Infraroten wegen der den Tunnelementen ähnlichen Empfindlichkeit auf Oberflächeneigenschaften sehr zweifelhaft (vgl. Zitate in Tüttö et al., 1979).

Neuere Tunnelexperimente an V_3Si , Nb_3Sn , Nb_3Ge und V_3Ga (Moore et al., 1979; Zasadzinski et al., 1979) liefern jedoch neben Energielücken der notwendigen Größe ($2 \Delta/kT_c \gtrsim 3.5$) durch eine verbesserte Inversion der Eliashberggleichungen (s. McMillan, Rowell, 1969) unter Berücksichtigung des Proximityeffekts gestörter Metall-Oxid-Grenzflächen (Arnold, 1978) eine befriedigende Bestätigung des Elektron-Phonon-Kopplungsmechanismus im Sinne der Eliashberg-Theorie stark koppelnder Supraleiter auch für diese Substanzen (Wolf et al., 1979; vgl. Abschnitt B7 und Abb. 6).

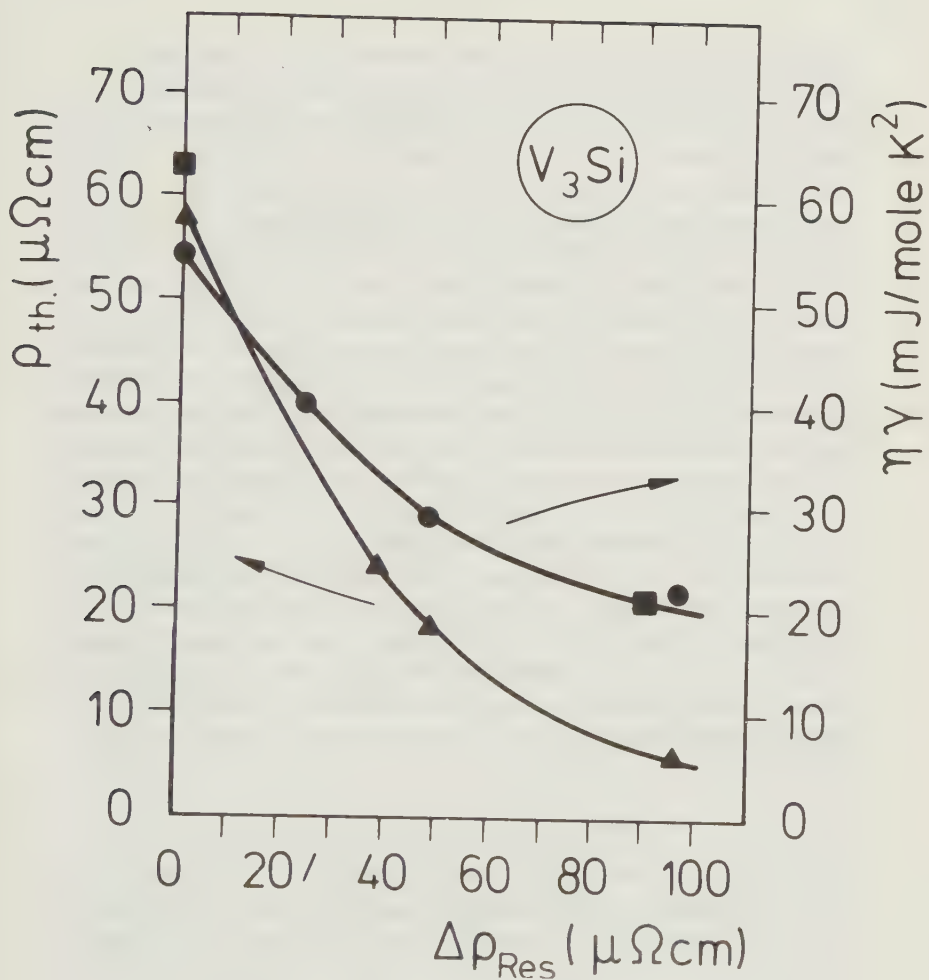


Abb. 67: $\rho_{th} = \rho(273K) - \rho(18K)$ und $\eta\gamma$ berechnet aus H_{c2}' und ρ_0 nach Gleichung (15) für V_3Si als Funktion der Restwiderstandszunahme nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S . Die beiden eingezeichneten Quadrate bezeichnen Messungen von γ aus Wärmekapazitäten eines n-bestrahlten V_3Si -Einkristalls (Viswanathan, Caton, 1978, vgl. Abschnitt B9).

Zur experimentellen Unterstützung der weiteren Diskussion soll Abb. 67 dienen. Die dort dargestellte Änderung von S_{th} und γ als Funktion der bestrahlungsinduzierten Restwiderstandszunahme läßt sich wegen der linearen T_C - S_0 Korrelation für V_3Si (vgl. Abb. 32 und 84) auch als Funktion von T_C darstellen. Im Sinne einer oft gebrauchten Argumentation, die auf einer Zustandsdichtesingularität in der Nähe der Fermikante basiert (vgl. Abschnitt B4) und F2)), ließen sich dann etwa folgende Schlüsse ziehen: "Mit wachsender Schädigung nehmen T_C und γ stark ab; auch S_{th} signalisiert eine starke Verringerung der Zustandsdichte der d-Elektronen; die T_C -Änderung wird also durch die Abnahme der Zustandsdichte an der Fermikante infolge der durch die Gitterdefekte bewirkten Verschmierung der scharfen Strukturen in $N(E)$ dominiert; also ist wahrscheinlich auch die Sprungtemperatur des ungestörten Materials auf die außergewöhnliche elektronische Struktur zurückzuführen". Daß die Verhältnisse wohl nicht so einfach darzustellen sind, läßt aber schon die bei ähnlicher Absenkung von T_C stark unterschiedliche relative Änderung von γ bei z.B. V_3Si und Nb_3Ge (vgl. Abschnitt D2)) vermuten. Da aber hier γ -Daten (mit den in D2) gemachten Einschränkungen) für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge über den gesamten Bereich der T_C -Absenkung vorliegen, scheint eine Prüfung dieser im Zusammenhang mit der Diskussion über die Ursachen der hohen Sprungtemperaturen einiger A15-Verbindungen immer wieder eingebrachten Argumente insbesondere bei diesen wohl bekanntesten A15-Materialien möglich und sinnvoll zu sein.

Proportionalität zwischen λ und $N_{bs}(E_F)$

Ausgangspunkt ist die aus einer Reihe von Rechnungen und Näherungen der Eliashberg-Theorie der stark koppelnden Supraleiter (vgl. Übersichtsartikel T2-T6) entstandenen T_C -Formel von McMillan (1968; vgl. auch Allen, Dynes, 1975, Karakozov et al., 1976):

$$T_C = \frac{\langle \omega \rangle}{1.2} \exp \left(- \frac{1.04 (1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right) \quad (45)$$

μ^* : Parameter der effektiven (abgeschirmten) Coulombabstoßung; $\mu^* \approx 0.13$ wurde für einige Übergangsmetalle aus dem Isotopeneffekt bestimmt und wird nahezu ausnahmslos auch für Verbindungen und Legierungen verwendet.

$$\lambda = \frac{N(E_F) \langle I^2 \rangle}{M \langle \omega^2 \rangle} \quad \text{Definitionen s. Gleichung (1) S. 18}$$

$$\langle \omega^2 \rangle = \frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \alpha^2_F(\omega) : 1. \text{ Moment der Elektron-Phonon-Kopplungs-} \\ \text{funktion } \alpha^2_F(\omega)$$

(Für mögliche Korrekturen dieser Formel vgl. Abschnitt G1))

Mit Hilfe von Daten aus Wärmekapazitätsmessungen (γ und Debyetemperatur θ_D) und der oben erwähnten Annahme über die Coulombabstoßung kann man nun aus (45) und den experimentellen T_C -Werten eine Korrelation zwischen λ und $N_{bs}(0)$ erhalten. Für die 3d-, 4d- und 5d-Übergangsmetalle und einige ihrer Legierungen liegen schon in der Originalarbeit von McMillan (1968) eine Reihe von Daten vor. Aus dieser Korrelation, die von Hulm und Blaughner (1972; s.d. Abb. 3) und Varma und Dynes (1976; s.d. Abb. 1) mit weiteren Werten ergänzt wurde, erhält man, im Überblick gesehen, folgendes Bild: Für die 4d- und 5d-Serie bildet $\lambda = f(N_{bs}(E_F))$ je zwei Gerten, von denen die mit geringerer (positiver) Steigung Materialien mit einer Valenzelektronenkonzentration $\frac{e}{A}$ um 4.5 und die mit größerer Steigung solche mit $\frac{e}{A}$ um 6.5 enthalten. Wegen der ferromagnetischen Elemente bildet die 3d-Serie nur die erste dieser linearen Abhängigkeiten. Man kann diese beiden Äste mit den beiden Maxima im Matthias-Plot (vgl. Hulm, Blaughner, 1972) für T_C oder mit der Lage der Fermienergie relativ zu den beiden Maxima im (groben) Verlauf von $N(E)$ aus APW-Bandstrukturrechnungen (vgl. Mattheiss, 1972), die mit den bindenden (Maximum bei $\frac{e}{A}$ 4.75) und anti-bindenden (Maximum bei $\frac{e}{A}$ 6.5) d-Orbitalen identifiziert werden, in Zusammenhang bringen. Die Diskussion über die Ursachen für die Konstanz von $\langle I^2 \rangle / M \langle \omega^2 \rangle$ ist nicht abgeschlossen; Erläuterungen würden über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen (vgl. Hopfield, 1969; Allen, Dynes, 1975; Varma, Dynes, 1976; Butler, 1977; Papaconstantopoulos et al., 1977; Allen, 1978; Varma et al., 1979).

Da bei NMR-Messungen am pseudobinären (Al5)-Mischsystem $V_3Si-V_3Ga-V_3Sn$ an über zehn Verbindungen mit verschiedener Zusammensetzung $\lambda / N_{bs}(E_F) \approx \text{const.}$

nachgewiesen wurde (Fradin, Williamson, 1974; vgl. Abschnitt B7)), erscheint es sinnvoll, diesen Zusammenhang für A15-Materialien auch als Funktion der Fehlordnung nachzuprüfen.

Überblick über theoretische Modelle der Supraleitungseigenschaften von A15-Verbindungen; Vorstellungen über den Einfluß der Fehlordnung

Die bisher publizierten Arbeiten über Berechnungen der Sprungtemperatur, die auch zumindest qualitativ die Fehlordnung berücksichtigen lassen, könnten in drei größere Gruppen eingeteilt werden:

1. Modelle mit Singularitäten bzw. Anomalien in der elektronischen Zustandsdichte

Die dichte Packung der A-Atome entlang der A-Atomketten in der A15-Struktur und der größere Abstand von A-Atomen in verschiedenen Ketten haben das eindimensionale Weger-Labbé-Friedel-(WLF-)Modell begründet (Labbé, Friedel, 1966; Weger, Goldberg, 1973). Die ursprüngliche Formulierung im tight-binding-Schema berücksichtigt nur Überlappintegrale der d-Atomfunktionen zwischen nächsten Nachbarn und führt zu einer eindimensionalen Energie-Impulsbeziehung für jedes der d-Bänder:

$$E_b(k) = -2J_b \cos(ka)$$

a: Abstand der A-Atome in den Ketten

$$J_b = J(\vartheta_b(r)) = \langle \vartheta_b(\vec{r}) | V(\vec{r}) | \vartheta_b(\vec{r} + \vec{a}) \rangle$$

$V(\vec{r})$: Potential eines A-Atoms.

Energienullpunkt ist die (untere) Bandkante.

Die elektronische Zustandsdichte besitzt wegen

$$N(E) \propto \frac{1}{\sqrt{E}}$$

eine wurzelförmige Singularität an der Bandkante. Die Fermienergie E_F sollte für geeignete $\frac{e}{A}$ -Werte nicht weiter als $\approx 20 \text{ meV}$ oberhalb der Kante E_B des obersten, teilweise besetzten d-Bandes liegen.

Viele der anomalen Eigenschaften wie z.B. die Martensittransformation oder $\chi(T)$ bei V_3Si lassen sich durch die auch auf der Skala thermischer Energien scharfe Struktur in $N(E)$ erklären (vgl. die Diskussion in den Abschnitten B4), B7) und F2)).

Da ursprünglich $E_F - E_B$ noch als wesentlich geringer ($2-5 \text{ meV} \ll 30 \text{ meV} \approx \hbar \omega_D$; $\hbar \omega_D/k_B$: Debyetemperatur) angenommen wurde, berechneten Labbé et al. (1967) T_C ohne Retardierung der Elektron-Phonon-Wechselwirkung, aber unter Berücksichtigung der Energieabhängigkeit von $N(E)$ im BCS-Modell. Die Sprungtemperatur wird hier über die Besetzung des obersten d-Bandes und damit über E_F bzw. $N(E_F)$ von der elektronischen Zustandsdichte dominiert.

Der Einfluß bestrahlungsinduzierter bzw. thermischer oder chemischer Fehlordnung wird hierbei durch die Fehlbesetzung der A-Atomplätze durch B-Atome berücksichtigt. Labbé und van Reuth (1970) und Junod (1978) berechneten die Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ als Funktion des Bragg-Williams-Fernordnungsparameters S . Aus der Fehlbesetzung der A-Plätze resultiert über die Änderung von $E(\vec{k})$ eine Verschmierung der Zustandsdichtesingularität, die im Fall von abgeschrecktem V_3Au (Labbé, van Reuth, 1970) und V_3Ga bzw. nichtstöchiometrischem V_3Ga und bestrahltem Nb_3Sn (Junod, 1978) die Abnahme von T_C und γ als Funktion der Fehlordnung zumindest qualitativ gut wiedergibt.

Zu diesen oben erwähnten rein eindimensionalen Modellen wurden z.B. über Interkettenkopplung verschiedene "dreidimensionale" Erweiterungen vorgeschlagen (vgl. Schuster, 1971; Weger, Goldberg, 1973; Horsch, 1976), um die Übereinstimmung mit den Experimenten (z.B. $C_{44}(T)$) zu verbessern. Für die Erklärung der meisten Erscheinungen ist im Sinne dieser Vorstellungen aber nur eine starke Variation von $N(E)$ auf der Skala von $k_B T$ in der Nähe von E_F notwendig; der Einfluß der Defekte sollte eine Verbreiterung dieser Strukturen bewirken; die Eindimensionalität ist also keine notwendige Voraussetzung. Deshalb wurden ausgehend von den Arbeiten von Clogston und Jaccarino (1961; vgl. Abschnitt B4)) und Cohen et al. (1967; vgl. Abschnitt B4)) viele der A15-Eigenschaften mit Hilfe von "Modell-

peaks" in $N(E)$ berechnet. Von den Veröffentlichungen dieses Typs, die sich auch mit der Deutung der fehlordnungsinduzierten Änderungen befassen, seien genannt: Pan, Prokhorov (1975); Somekh (1974); Nakayama, Tsuneto (1978); Kiwi et al., (1978); Mukherjee, Baixeras (1978); Huang et al., (1979).

Fähnle (1977, 1977a, 1979) und Fähnle und Kronmüller (1978) berechneten im WLF-Modell neben T_C und H_{C2} auch Kohärenzlängen, Eindringtiefen und insbesondere j_C als Funktion der Konzentration fehlbesetzter A-Atomplätze. Die meisten der in Teil D) und G) zitierten experimentellen Publikationen über Strahlenschäden in A15-Verbindungen enthalten in der Diskussion der Ergebnisse Argumentationen, die von der Verschmierung eines scharfen Peaks in $N(E)$ ausgehen. Das WLF-Modell und seine Anwendungen auf fehlgeordnete A15-Verbindungen wurden bereits in mehreren Arbeiten der Gruppe ausführlich diskutiert (Besslein, 1976; Bieger, 1978; Nölscher 1980), so daß hier auf weitere Erläuterungen verzichtet werden kann. Eine Berechnung der T_C -Änderungen von Nb_3Sn in diesem Modell mit Hilfe der Theorie von Horsch und Rietschel befindet sich im Abschnitt G1b)).

Neben prinzipiellen Bedenken bezüglich der Eindimensionalität läßt sich gegen die Deutung der Effekte der Fehlordnung mittels anomal scharfer Peaks in $N(E)$ vor allem die Tatsache einwenden, daß zwar alle bisher untersuchten "typischen" A15-Verbindungen vergleichbare Änderungen von T_C , g_0 , $g(T)$ etc. als Funktion der Fehlordnung zeigen, daß aber nicht alle dieser Materialien, die aus dem z.B. zur Erklärung der T_C -Absenkung notwendigen Verlauf von $N(E)$ zu folgernden Anomalien (z.B. in $\chi(T)$) besitzen (z.B. Nb_3Al , $Nb_3(AlGe)$; vgl. Abb. 5 und Abschnitt F2)).

2) "Exotische"Modelle

Neben dem am Anfang dieses Abschnitts bereits erwähnten Vorschlag der Elektron-Plasmon-Kopplung wurde auch die Möglichkeit großer Anisotropie der Elektron-Phonon-Kopplung in A15-Verbindungen in Erwägung gezogen (Farrell, Chandrasekhar, 1977). Die T_C -Absenkung bei Bestrahlung kann dabei ähnlich wie die allerdings wesentlich geringere T_C -Abnahme durch

Fehlordnung von Elementen durch Verschmierung dieser Anisotropie in-
folge der Restwiderstandszunahme erklärt werden (vgl. Klaumünzer, 1978;
Neumüller, 1978). Die hier notwendigen anomal großen Anisotropieparameter
sollten aber größere Anisotropieeffekte in H_{c2} zur Folge haben, die jedoch
an Nb_3Sn - und V_3Si -Einkristallen experimentell nicht gefunden wurden (Foner,
McNiff, 1976). Auch die Ergebnisse der Elektronenbestrahlung von Nb_3Sn
(Gurvitch et al., 1977) widersprechen dem Modell von Farrell und
Chandrasekhar mit großer Wahrscheinlichkeit.

Wie in Abschnitt F3) bereits erwähnt, läßt sich die T_c -Absenkung im
Prinzip auch durch die von der Abnahme der mittleren freien Weglänge
 l_{tr} bewirkten Ineffektivität langwelliger Phononen bei der Elektron-
Phonon-Wechselwirkung deuten. Meisel und Cote (1979) nehmen dazu eine
dem Restwiderstand proportionale untere Abschneidefrequenz ω_c der Elek-
tron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2_F(\omega)$ an:

$$\omega_c = \frac{\rho_0}{\rho_{max}} \omega_L$$

ρ_{max} : Sättigungswiderstand

ω_L : obere Grenzfrequenz; $\omega_L \approx \sqrt{\langle \omega^2 \rangle}$; $\sqrt{\langle \omega^2 \rangle} = 15.03$ meV wurde aus
Tunnelmessungen an Nb_3Sn bestimmt (Wolf et al., 1979)

Abb. 68 zeigt eine Berechnung der T_c -Absenkung von Nb_3Sn als Funktion
von ρ_0/ρ_{max} mit Hilfe der oben angegebenen Formel. Mit $\rho_{max} = 130 \mu\Omega cm$
und $\omega_L = 15$ meV (s.o.) wurde ω_c berechnet und $\langle \omega^2 \rangle$ und λ als Funktion von
 ω_c aus $\alpha^2_F(\omega)$ (Wolf et al., 1979; s. Abb. 6) bestimmt. Mit $\mu^* = 0.17$
wurde dann T_c aus der McMillan-Gleichung (45) berechnet. Die Überein-
stimmung mit dem Experiment ist als ausgezeichnet anzusehen. Allerdings
gilt auch hier der schon in Abschnitt F3 vorgebrachte Einwand, daß Tunnel-
spektren gerade an amorphen Metallen und Legierungen einen Zuwachs von
 $\alpha^2_F(\omega)$ bei niedrigen Phononenfrequenzen erkennen lassen. Das Konzept
der ursprünglich für Ultraschallabsorption in gestörten Substanzen vor-
geschlagenen Pippard-Ziman-Bedingung (vgl. Abschnitt F3) scheint in der
Formulierung von Meisel und Cote zwar eine mit manchen experimentellen
Ergebnissen verträgliche, aber sonst unwahrscheinliche Deutungsmöglich-
keit zu sein.

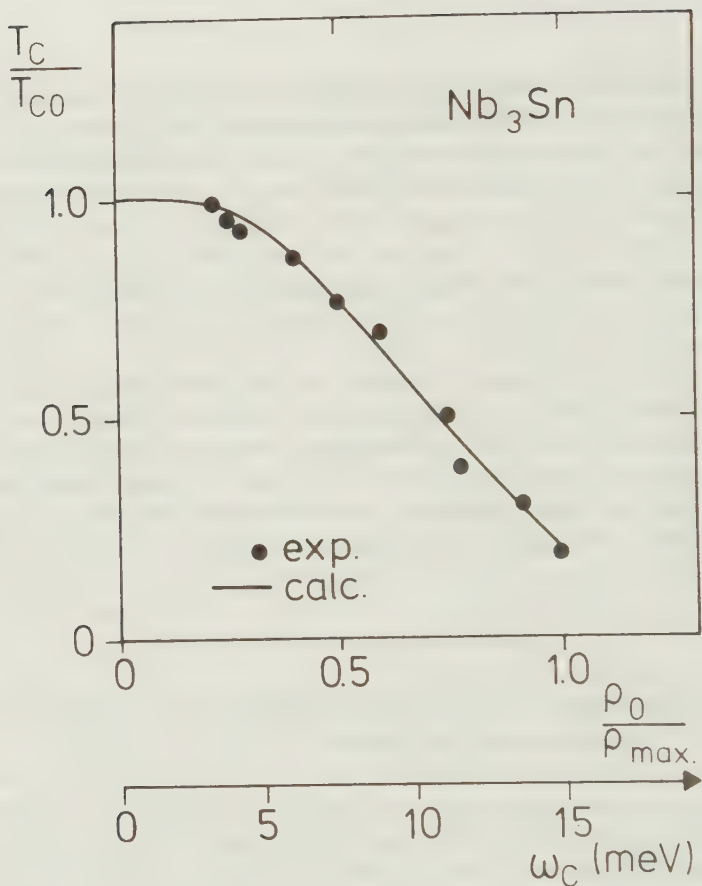


Abb. 68: T_C normiert auf den Anfangswert T_{C0} als Funktion von $\rho_0/\rho_{\max}$ ($\rho_{\max}$: Widerstandswert bei T_C -Sättigung). Die durchgezogene Linie wurde aus der Theorie von Cote und Meisel (1979) berechnet. Die untere Abszisse gibt die dazu verwendete Cutoff-Frequenz in $\alpha^2 F(\omega)$ an.

3. Berechnung von λ bzw. η für Übergangsmetalle und Übergangsmetallverbindungen

Wie bereits am Anfang dieses Abschnitts erwähnt, sind ab initio-Berechnungen von T_c aus den Eliashberggleichungen (s. Übersichtsartikel T1-T6) insbesondere wegen der nicht ausreichenden Kenntnis der Gitterdynamik für A15-Verbindungen noch nicht durchgeführt worden. Horsch und Rietschel (1977) untersuchten die Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung von den Einteilchenenergien durch Lösung der linearisierten Eliashberggleichungen mit $N(E)$ des WLF-Modells (vgl. Abschnitt G2). Die meisten Autoren beschränkten sich jedoch auf die Berechnung des Elektron-Phonon-Kopplungsparameters λ bzw. η im Rahmen verschiedener Näherungen; T_c wird dann mit der McMillan-Gleichung (45) berechnet. Nach den früheren Veröffentlichungen von Bennemann und Garland (1972), Kerker und Bennemann (1974) und Lustfeld (1975) gestatteten die auf den Arbeiten von Gaspari und Gyorffy (Gyorffy, 1976; Allen, 1978) basierenden Berechnungen des Hopfield-Parameters η in Rigid-Muffin-Tin-Approximation (RMTA) erstmals genauere Aussagen über die Trends des gemittelten Elektron-Phonon-Matrixelement $\langle I^2 \rangle$ in den Übergangsmetallen und deren Legierungen.

Eine zur Lösung der Eliashberggleichungen äquivalente Bestimmungsmethode für T_c ist die Berechnung des Elektron-Phonon-Streuvertex Γ (s. Gyorffy, 1976; Appel, Kohn, 1971). T_c erscheint als die Temperatur, bei der ein Gas von Elektronen instabil gegen die Bildung von Cooperpaaren wird, Γ also divergiert. RMTA-Näherung bedeutet, daß ein ausgelenktes Ion sein "muffin-Tin"-Potential (s. Harrison, 1970) starr mitführt. Nach Gyorffy (1976) läßt sich hier der Prozeß der Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit Worten etwa beschreiben wie: Ein Elektron am Ort $\vec{r}$ lenkt ein Ion am Gitterplatz l aus; wegen der RMTA-Näherung bewirkt die Auslenkung dieses Ions eine lokale Änderung des Gitterpotentials am Ort l ; die "Antwort" des Ionensystems ist die durch die renormierte Greensche Funktion der Phononen bestimmte Auslenkung eines Ions am Gitterplatz l' , das mit einem Elektron am Ort $\vec{r}'$ wechselwirkt.

$\langle I^2 \rangle$ kann in RMTA geschrieben werden als:

$$\langle I^2 \rangle = \sum_l \frac{2l+2}{(2l+1)(2l+3)} M_{l,l+1}^2 f_l f_{l+1} \quad (46)$$

$$M_{l,l+1} = \frac{\int_0^{\bar{r}} R_l \frac{\partial V}{\partial r} R_{l+1} r^2 dr}{\int_0^{\bar{r}} R_l^2 r^2 dr \int_0^{\bar{r}} R_{l+1}^2 r^2 dr}$$

f_l : Bruchteil von $N(E_F)$ mit "l-Charakter".

(l: Bahndrehimpulsquantenzahl)

R_l : Radiallösung der Schrödingergleichung (bei der Fermienergie)

r : Muffin-Tin-Radius

Der Vorteil der RMTA ist die Tatsache, daß zur Berechnung von $\langle I^2 \rangle$ die Information aus einer APW-Bandstrukturrechnung ausreicht. Butler (1977) und Papaconstantopoulos et al. (1977) fanden für die 3d- und 4d-Serien eine Proportionalität zwischen $\langle I^2 \rangle$ und dem Faktor $(f_2 f_3)/V^2$ (V: Atomvolumen) im Gegensatz zur Arbeit von Hopfield (1969), in der über die Dominanz der l=1 zu l=2-Streuprozesse eine nur geringe Variation von η bei den bcc-Übergangsmetallen gefolgert wurde. Eine nichtlokale Erweiterung der Gaspari-Gyorffy-Theorie wurde von Rietschel (1978) vorgeschlagen. Varma et al. (1979) und Weber (1979) untersuchten die Trends in $\langle I^2 \rangle$ mit Hilfe einer wesentlich verbesserten Theorie der Gitterdynamik. $\langle I^2 \rangle$ wird im Rahmen dieser Beschreibung durch ein Produkt aus dort definierten "Bindungsordnungen" und einem gemittelten Quadrat der Fermigeschwindigkeit dominiert.

Die RMTA-Methode wurde von Klein und Papaconstantopoulos (1976) für Verbindungen erweitert (s. Gleichung (1)); nach Arbeiten von Gomersall und Gyorffy (1974) und Rietschel (1975) ist dieses Verfahren allerdings angreifbar (s. Allen, 1978). Mit Hilfe der Ergebnisse der selbstkonsis-

tenten APW-Bandstrukturrechnungen (Klein et al., 1978) berechneten Klein et al., (1979, 1979a) η für die Vanadium- und Niobserien der "typischen" A15-Verbindungen; neben einer vernachlässigbaren Größenordnung für η_B ergibt sich eine (für die V- und Nb-Materialien getrennte) ungefähr lineare Korrelation zwischen η und $N_{BS}(E_F)$. Zusammen mit den Karlsruher Neutronendaten (Schweiß et al., 1976) läßt sich eine Proportionalität zwischen λ und $N_{BS}(0)$ begründen.

In diesem Zusammenhang sind auch die "lokalisierten" Formulierungen der Theorien der Supraleitung in Übergangsmetallen bzw. Übergangsmetallverbindungen von J. Appel (1976) und Birnboim und Gutfreund (1974, 1975) anzumerken. Der Hauptvorteil dieser beiden Methoden besteht in der Möglichkeit, die fehlordnungsinduzierte Änderung des Fernordnungsparameters S explizit zur T_C -Berechnung verwenden zu können. Eine Anwendung der Theorie von J. Appel auf die T_C -Änderung von Nb_3Ge als Funktion von S befindet sich in Abschnitt H2).

Ziel der folgenden Abschnitte soll es nun sein, neben einer Darstellung der Ergebnisse der Arbeit in geschlossener Form den Einfluß der elektronischen Zustandsdichte auf die Supraleitungseigenschaften zu prüfen, d.h. zu versuchen, die experimentellen Korrelationen mit Hilfe der Grundannahme: $\lambda_{NBS}(E_F)$ mit verschiedenen Theorien zu berechnen. Es wird angestrebt, "exotische" Annahmen weitgehend zu vermeiden. Es wird erhofft, daß der bei den Meßergebnissen beobachtete Trend von V_3Si hin zu Nb_3Ge zu genaueren Vorstellungen über das bisher als "Mysterium" angesehene Nb_3Ge führt.

G1): $\gamma-T_C$: Kann die T_C -Absenkung allein durch die Abnahme der elektronischen Zustandsdichte erklärt werden?

In diesem Abschnitt werden die experimentellen Korrelationen γ/γ_0 (γ_0 : Wert einer "idealen" Probe) als Funktion von T_C dargestellt. Für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge wird nachgeprüft, ob diese Abhängigkeit mit der Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ verträglich ist (Teil a)). Die Theorie von Horsch und Rietschel wird in Teil b) kurz vorgestellt und innerhalb verschiedener Modelle auf die Berechnung der $\gamma-T_C$ Korrelation von Nb_3Sn angewandt.

a) Die McMillan-Gleichung

Zur Berechnung der γ/γ_0-T_C -Korrelationen wurde die McMillan-Gleichung (45) oder die für $\lambda \approx 1.2$ genauere Version von Allen und Dynes (1975) benützt:

$$T_C = \frac{f_1 f_2 \omega_{\log}}{1.2} \exp \left(- \frac{1.04 (1+\lambda)}{\lambda - \mu^* (1+0.62\lambda)} \right) \quad (47)$$

mit:

$$f_1 = \left(1 + \left(\frac{\lambda}{\lambda_1} \right)^{3/2} \right)^{1/3}, \quad f_2 = 1 + \frac{(\bar{\omega}_2 - 1)\lambda^2}{\lambda^2 + \lambda_2^2}$$

$$\lambda_1 = 2.46 (1+3.8\mu^*)$$

$$\lambda_2 = 1.82 (1+6.3\mu^*) \frac{\bar{\omega}_2}{\omega_{\log}}$$

$$\bar{\omega}_n = \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty d\omega \alpha^2 F(\omega) \omega^{n-1} \right)^{1/n}$$

$$\omega_{\log} = \lim_{n \rightarrow 0} \bar{\omega}_n = \exp \left(\frac{2}{\lambda} \int_0^\infty \frac{d\omega}{\omega} \alpha^2 F(\omega) \ln \omega \right)$$

berechnet werden kann. ω_2 und $\omega_{\log}$ wurden den Arbeiten von Allen et al., (1976) und Stewart et al., (1979) entnommen.

Zum Vergleich mit dem Experiment wurden folgende Annahmen gemacht:

- $\mu^* = 0.13 = \text{const.}$ (V_3Si , Nb_3Ge) und $\mu^* = 0.17$ (Nb_3Sn)

- $\bar{\omega}$, $\bar{\omega}_2$ und $\omega_{\log}$ bleiben konstant

Das Rechenverfahren besteht darin, λ - T_c -Tabellen aufzustellen und mit der Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F) \gamma / \gamma_0$ aus λ / λ_0 und λ zu bestimmen (Index 0: Startwerte, vgl. Tabelle 13). $\mu^* \approx \text{const.}$ scheint für Nb_3Sn und Nb_3Ge keine allzu grobe Vereinfachung zu sein; für V_3Si sind wegen der großen γ -Änderung allerdings Bedenken angebracht. Die Konstanz der Momente von $\alpha^2 F(\omega)$ wird durch den maximalen Anstieg von ω_D (aus Wärmekapazitätsmessungen) um ca. 10% bei neutronenbestrahlten V_3Si -Einkristallen (Viswanathan, Caton, 1978) und bei nichtstöchiometrischen Nb_3Sn (Vieland, Wicklund, 1968) und Nb_3Ge (Stewart et al., 1979).

Prinzipielle Bedenken gegen die Verwendung der McMillan-Gleichung werden z.B. von Allen (1978) angegeben. Nichtsdestoweniger verbleibt die McMillan-Gleichung bei Systemen, an denen $\alpha^2 F(\omega)$ nicht gemessen wurde, als einzige Möglichkeit, T_c -Berechnungen durchzuführen. Die Anwendung des Eliashberg-Formalismus mit expliziter Abhängigkeit der Elektron-Phonon-Kopplung von $N(E)$ (Horsch, Rietschel, 1977) wird im folgenden Abschnitt durchgeführt.

Die Startwerte für λ sind für Nb_3Sn den Tunneldaten von Wolf et al., (1979) entnommen und wurden für V_3Si und Nb_3Ge mit Hilfe der mittleren Phononenfrequenzen aus den Δ/kT_c -Werten von Moore et al., (1979) abgeschätzt (vgl. Orlando et al., 1979) und an die Startwerte von T_c angepaßt. Die Eingabedaten zusammen mit den Normierungswerten für γ zeigt Tabelle 13.

Material	$\gamma_0 (\frac{\text{mJ}}{\text{mol K}^2})$	$T_c (\text{K})$	$2\Delta/kT_c$ ⁴⁾	λ	μ^*
V ₃ Si	64 ¹⁾	17	3.7	1.04	0.13
Nb ₃ Sn	52 ²⁾	18	4.2-4.4	1.78 ⁵⁾	0.17 ⁵⁾
Nb ₃ Ge	~ 33 ³⁾	~ 25 ³⁾	> 4.2	2.1	0.13

1) aus Viswanathan, Caton (1978)

2) aus Junod et al., (1978)

3) wegen der bisher offensichtlich noch nicht "idealen" Probenbeschaffenheit wurden T_c und γ mit Hilfe der gemessenen Abhängigkeit $T_c(S)$ auf $S=1$ extrapoliert (vgl. Abschnitt H2) und Stewart et al., 1978, 1979)

4) aus Moore et al., (1979)

5) aus Wolf et al., (1979)

Tabelle 13: Eingabedaten für die Berechnung der γ/γ_0 - T_c - Korrelationen

Die in der Tabelle angegebene Extrapolation für Nb₃Ge soll hauptsächlich dazu dienen, die maximale γ -Änderung abzuschätzen. Da die durch Coevaporation und Cosputtering hergestellten Probenserien trotz der ca. 20-30% unterschiedlichen Absolutwerte ähnliche relative Änderungen zeigen, wurden die γ -Werte auf die Extrapolation zu $T_c=25\text{K}$ der jeweiligen Serie normiert. Wegen der geringen Steigung von γ als Funktion von T_c dürfte diese Extrapolationsprozedur unproblematisch sein. Im übrigen wurden alle γ -Werte mit Hilfe der ausführlichen Formel (14) aus H_{c2} , S_0 und T_c berechnet.

Die Abb. 69-71 zeigen die Ergebnisse der Rechnungen zusammen mit den Daten dieser Arbeit, anderen Messungen der Erlanger Gruppe (Lehmann, 1978) und einigen Daten aus Wärmekapazitätsmessungen bzw. Magnetfeldmessungen an nichtstöchiometrischen bzw. bestrahlten Proben anderer Arbeitsgruppen

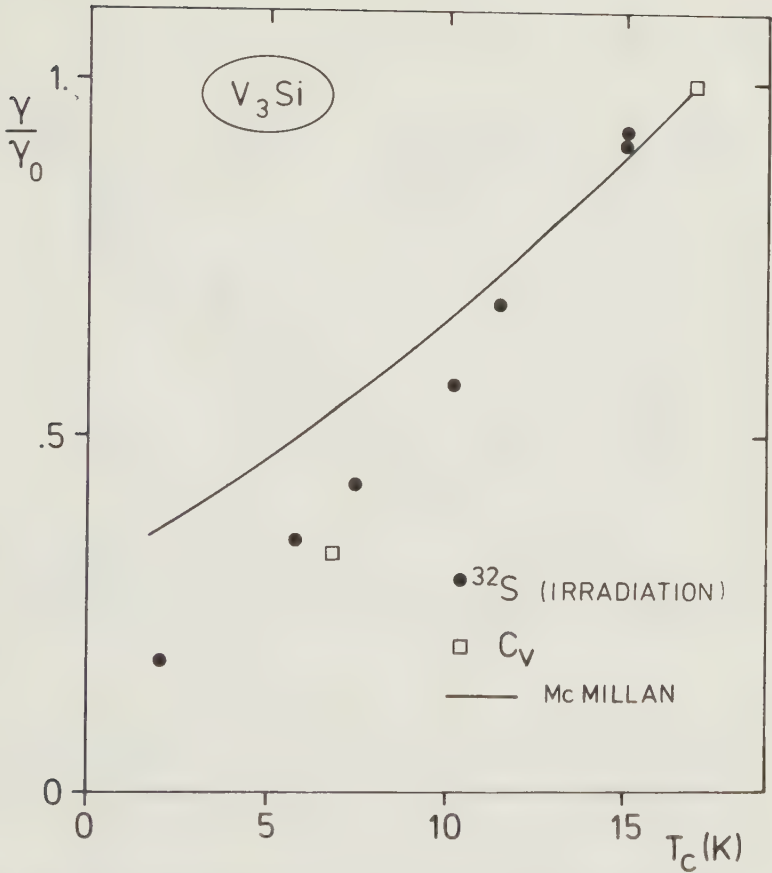


Abb. 69: γ/γ_0 als Funktion von T_C für V_3Si . Die durchgezogene Linie wurde nach dem im Text angegebenen Verfahren aus der McMillan-Gleichung berechnet. Die mit C_V bezeichneten Daten sind γ -Werte aus Wärmekapazitätsmessungen an einem neutronenbestrahlten V_3Si -Einkristall (Viswanathan, Caton, 1978).

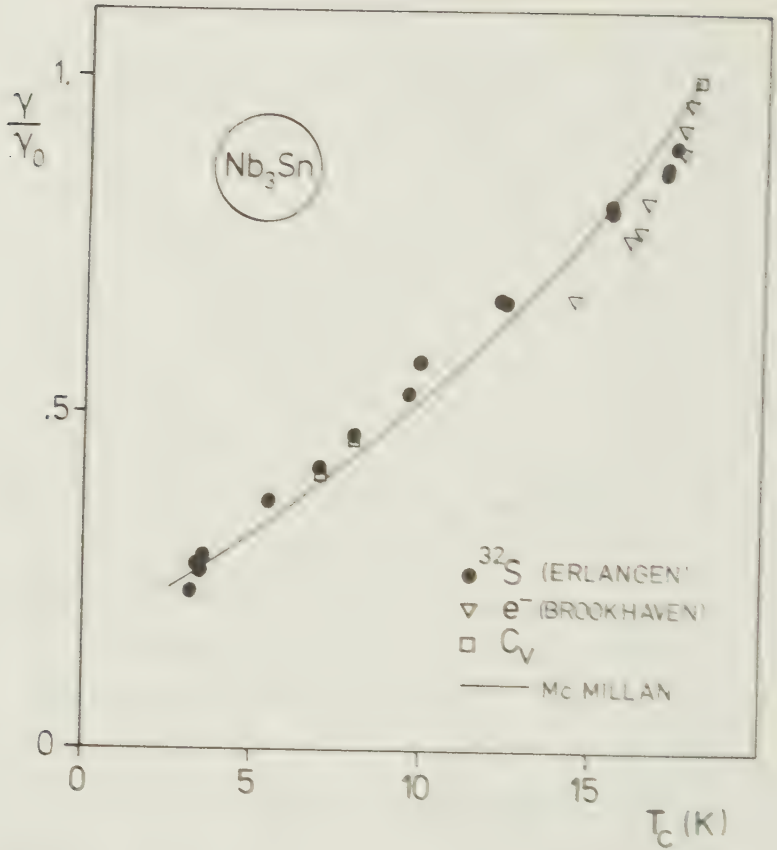


Abb. 70: γ/γ_0 als Funktion von T_c für Nb_3Sn . Die aus C_V bestimmten Daten ($T_c < 10\text{ K}$) stammen von Proben mit Nb-Überkonzentration (Ireland, Wicklund, 1966; Juncos et al., 1976). Die Daten der Elektronenbestrahlung (Dreiecke) wurden aus T_c , H_{c2} und S_0 berechnet (Gosh et al., 1979) (vgl. Abb. 69 und den Text).

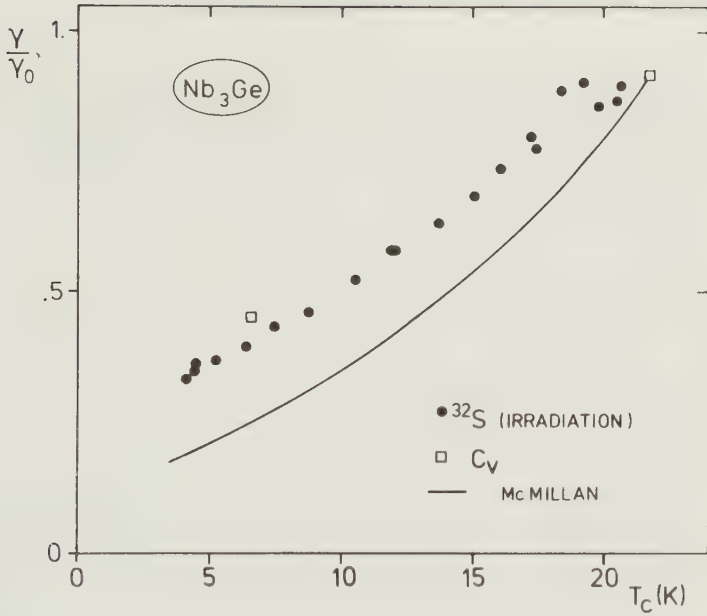


Abb. 71: $\frac{Y}{Y_0}$ als Funktion von T_C für Nb_3Ge . Die Normierung der $\frac{Y}{Y_0}$ -Werte ist im Text beschrieben. Der aus C_V gewonnene Wert bei $T_C \approx 6,5$ K stammt von einer nichtstöchiometrischen Bulk-Probe ($Nb_{0.82}Ge_{1.18}$; Stewart et al., 1979). Für weitere Erläuterungen vgl. Abb. 69 und 70 und den Text.

Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

- Wo vergleichbare Werte vorliegen, stimmen die Messungen sehr gut mit den oben beschriebenen Daten anderer Gruppen überein; besonders bemerkenswert ist die Übereinstimmung mit dem C_V -Wert von Viswanathan und Caton (1978), gemessen an einem neutronenbestrahlten V_3Si -Einkristall (vgl. Abschnitt D2) S. 70 ff).
- γ sinkt bei ähnlicher Größe der T_C -Abnahme von der "idealen" Probe ausgehend bis zur T_C -Sättigung um den Faktor: ≈ 6 (V_3Si); ≈ 3.5 (Nb_3Sn); ≈ 2.7 (Nb_3Ge) (vgl. Abschnitt D2)

Die Ergebnisse der Rechnungen lassen sich unter Vorbehalt der am Anfang dieses Abschnitts aufgeführten Bedenken wie folgt interpretieren:

- Die T_C -Absenkung von V_3Si wird durch die Annahme $\lambda \propto N(E_F)$ überbestimmt, d.h. die in Abb. 69 (durchgezogene Linie) eingezeichnete Variation von γ/γ_0 reicht aus, um den beobachteten Verlauf der T_C -Abnahme zu erklären; die Abnahme von γ ist also zu groß, um für $\lambda \propto N(E_F)$ die T_C -Meßwerte zu reproduzieren. Die Abweichungen der Rechnungen von der Meßkurve sind so groß, daß selbst μ^* -Änderungen von größerem Betrag dieses Resultat kaum beeinflussen. Die Meßkurve kann nur mit dem völlig unrealistischen Parametersatz $\lambda(T_C=17K) \approx 1.7$; $\mu^*=0.15$ und gegenüber dem Experiment zu kleinen mittleren Phononenfrequenzen reproduziert werden.
- $\lambda \propto N(E_F)$ und die γ/γ_0 - T_C -Korrelation scheinen für Nb_3Sn miteinander verträglich zu sein (vgl. auch Nölscher, 1980).
- Die γ/γ_0 - T_C -Korrelation von Nb_3Ge wird durch die Rechnungen unterbestimmt; die γ -Änderung ist also zu gering, um die T_C -Abnahme zu erklären.

g1b) Die Theorie von Horsch und Rietschel

Ziel dieses Abschnitts ist es, den Einfluß starker Änderungen von $N(E)$ in der Nähe der Fermienergie auf die Elektron-Phonon-Wechselwirkung mit einer möglichst exakten Beschreibung zu untersuchen, um so für realistische Bandstrukturen aus selbstkonsistenten APW-Rechnungen (s. Klein et al., 1978) Aussagen über mögliche "Verstärkungseffekte" infolge der Strukturen in $N(E)$ zu gewinnen. Dazu wird die Theorie von Horsch und Rietschel (1977; s. Horsch, 1976a) benützt.

Ausgangspunkt sind die Eliashberggleichungen in der Formulierung der Theorie verunreinigter Supraleiter von Anderson (s. Gladstone et al., 1969). Die darin enthaltene Abhängigkeit des effektiven Elektron-Phonon-Wechselwirkungspotentials von den Einteilchenenergien ist einer detaillierten Beschreibung derzeit noch nicht zugänglich. Um die Energieabhängigkeit der Elektron-Phonon-Wechselwirkung trotzdem wenigstens in einem Modell berücksichtigen zu können, schlagen Horsch und Rietschel vor, die Energieabhängigkeit über die Multiplikation mit dem Faktor $N(E)/N(E_F)$ einzuführen. Der Beitrag der Coulombwechselwirkung wird ebenfalls energieabhängig:

$$\mu \rightarrow \mu \cdot \frac{N(E)}{N(E_F)}$$

In statischer Näherung, mit reeler Gap- bzw. Renormalisierungsfunktion erhalten die Autoren folgende linearisierte Eliashberggleichungen:

$$\Delta(k_0) = \frac{1}{Z(k_0)} \int_0^{\infty} dk'_0 \frac{\Delta(k'_0)}{k'_0} (\lambda_+(k_0, k'_0) - \mu) \tilde{N}(k'_0) \tanh\left(\frac{\beta k'_0}{2}\right)$$

$$(1 - Z(k_0)) k_0 = \int_0^{\infty} dk'_0 \lambda_-(k_0, k'_0) \tilde{N}(k'_0)$$

(48)

mit folgenden Definitionen:

$$\lambda_{\pm}(k_0, k_0') := \int_0^{\infty} d\omega \alpha^2 F(\omega) \frac{1}{k_0' + k_0 + \omega - i\delta} \pm \frac{1}{k_0' - k_0 + \omega - i\delta}$$

k_0, k_0' : Frequenzvariablen

$\Delta(k_0), Z(k_0)$: Gap- bzw. Renormalisierungsfunktion

$$\beta := \frac{1}{k_B T}$$

$$\tilde{N}(k_0') := \frac{1}{2N(0)} (N(k_0) Z(k_0) + N(-k_0) Z(k_0)) :$$

symmetrisierte, renormierte Zustandsdichte. Energienullpunkt ist die Fermienergie. μ hängt mit μ^* zusammen über:

$$\mu^* = \mu \left(1 + \mu \int_{k_0}^{E_B} dK_0 \frac{\tilde{N}(K_0)}{K_0} \right)^{-1}$$

ω_0 : "typische" Phononenfrequenz

E_B : Energie der Größenordnung der Bandbreite

Dieses Modell ist in den Arbeiten von Horsch (1976a) und Horsch und Rietschel (1977) ausführlich beschrieben; nähere Erläuterungen würden hier zu weit führen. Die spezifische Eigenschaft dieser Beschreibung wird in Abb. 72 verdeutlicht: Wenn eine (auf der Skala von Phononenenergien) scharfe Struktur von $N(E)$ in der Größenordnung einer "typischen" Phononenfrequenz von der Fermikante entfernt liegt, so kann der attraktive Anteil der Elektron-Phonon-Wechselwirkung resonanzartig verstärkt werden. Formal gesehen wächst dann der Integrand der ersten Gleichung von (48) in einem Bereich, in dem $\Delta(K_0)$ positiv ist, stark an.

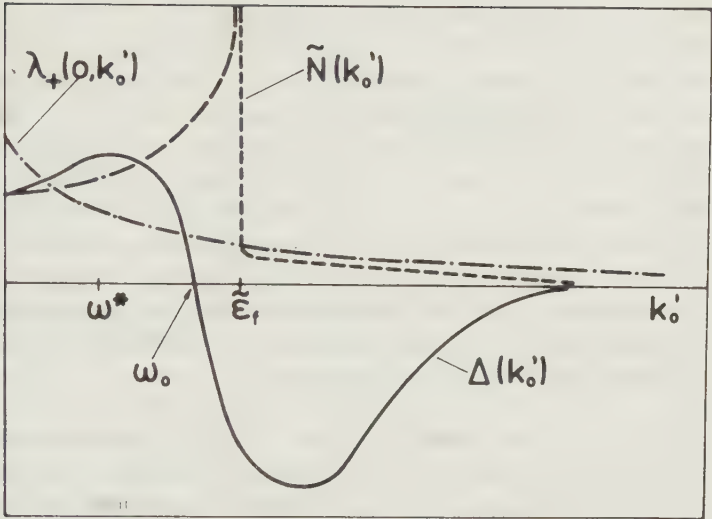


Abb. 72: Prinzip der "Resonanzverstärkung" der attraktiven Elektron-Phonon-Wechselwirkung durch eine scharfe Struktur in $N(E)$ (weitere Erklärungen im Text; aus Horsch, Rietschel (1977)).

Horsch und Rietschel (1977) konnten im WLF-Modell die T_C -Änderung als Funktion der Konzentration in pseudobinären Mischsystemen durch die dadurch bedingte Fermienergieverschiebung in der Nähe des T_C -Maximums berechnen. Als Haupteinwand gegen Rechnungen mit dieser Theorie sollte vorgebracht werden, daß die verwendete Elektron-Phonon-Kopplungsfunktion $\alpha^2F(\omega)$ von Nb_3Sn (Shen, 1972) ihrerseits wieder mit Hilfe der Inversion der Eliashberggleichungen ohne Berücksichtigung der Energieabhängigkeit von $N(E)$ aus Tunnelmessungen bestimmt wurde. Nichtsdestoweniger erscheint die Theorie zumindest als plausibles Modell, das wesentlich korrektere Untersuchungen erlaubt als z.B. die McMillan-Gleichung, da insbesondere die Faktorisierung von λ bei einer Abhängigkeit der Kopplung von der Einzelteilchenenergie nicht mehr zulässig ist.

Zur Orientierung wurde zunächst versucht, die γ - T_C -Korrelation für Nb_3Sn mit einem "Pseudo"-WLF-Modell zumindest qualitativ zu reproduzieren. Das Rechenprogramm von P. Horsch (1976a) wurde hierzu unverändert übernommen. Mit $N(E) \propto \sqrt{\frac{T}{E+C}}$ wurde durch Variation der Konstanten C eine "Verschmierung" des Peaks in $N(E)$ simuliert. $\alpha^2F(\omega)$ (aus Shen, 1972) wurde dabei mit $N(0)$ skaliert in Analogie zur Annahme: $\lambda \propto N(0)$. In Abb. 73 sind $N(0)$ aus der Rechnung und einige aus dem Experiment bestimmte γ -Daten von Nb_3Sn in willkürlichen Einheiten als Funktion von T_C dargestellt. Renormierung von $N(0)$ mit $(1+\lambda)$ und Anpassung an z.B. den Startwert von γ liefert über den gesamten Bereich der T_C -Absenkung eine gute Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Um Berechnungen dieser Art auch mit realistischen, d.h. hier mit den aus selbstkonsistenten APW-Rechnungen (Klein et al., 1978) bestimmten Zustandsdichtefunktionen durchführen zu können, wurde das Rechenprogramm um die iterative Bestimmung von $\tilde{N}(E)$ erweitert. Die Berechnung von T_C geht dann folgendermaßen vor sich:

1. Der Integralkern $\lambda_2(K_0, K_0')$ ist durch die Eingabedaten von $\alpha^2F(\omega)$ festgelegt und muß daher nur für geändertes $\alpha^2F(\omega)$ neu berechnet werden.
2. Ausgehend von Stufenfunktionen für Δ und Z vor dem ersten Iterationsschritt

$$\Delta^0(K_0) = \begin{cases} \Delta_0 & K_0 < \omega_0 \\ -\mu & K_0 \geq \omega_0 \end{cases} \quad (\omega_0 \approx 20 \text{ meV})$$

$$Z^0(K_0) = \begin{cases} 1+\lambda & K_0 < \omega_0 \\ 1 & K_0 \geq \omega_0 \end{cases}$$

wird abweichend vom ursprünglichen Verfahren, bei dem die symmetrisierte Zustandsdichte im WLF-Modell fest vorgegeben wurde, bei jedem Iterationsschritt: $\tilde{N}(E)^{(n)}$ mit Hilfe der neu berechneten Renormalisierungsfunktion verbessert. Eine Konvergenz dieses Verfahrens war meist nach ca. 5-8 Iterationsschritten erreicht.

Mit Hilfe der $\alpha^2F(\omega)$ -Daten (s. Abb. 6) von Shen (1972; $\lambda_0 = 1.62$, $\mu^* = 0.11$) bzw. Wolf et al., (1979; $\lambda_0 = 1.78$, $\mu^* = 0.167$) wurde die γ - T_C -Korrelation von Nb_3Sn mit folgenden Modellen untersucht:

1. Einfluß der Energievariation von $N(E)$ auf T_C : Beide Datensätze von $\alpha^2F(\omega)$ lieferten eine T_C -Absenkung von $\approx 3\text{K}$ beim Übergang von der aus den APW-Bandstrukturdaten von Klein et al., berechneten symmetrisierten Zustandsdichte zu $N(E) = N(0) = \text{const.}$ ($\tilde{N}(E)=1$). Mit $\alpha^2F(\omega)$ von Wolf et al., nimmt T_C dabei von 17.75K auf 14.72K ab. Die hierbei verwendeten Eingabewerte der symmetrisierten (nicht renormierten) Zustandsdichte bzw. $\tilde{N}$ und Z als Funktion der Energie sind in den Abb. 74-76 dargestellt.

2. Verschmierung der Strukturen in $N(E)$ durch Lebensdauer verbreiterung (s. Abschnitt G2) und Berechnung von T_C mit verschiedenen Modellannahmen: Abb. 77 zeigt einen Ausschnitt aus der Zustandsdichtefunktion von Nb_3Sn , berechnet durch Faltung mit der Ableitung der Fermifunktion mit verschiedenen Halbwertsbreiten. Wie man sieht, verschwinden scharfe Strukturen, $N(0)$ nimmt ab, E_F steigt relativ zum Ausgangswert. Das Konzept der Lebensdauer verbreiterung wird im Abschnitt G2) näher besprochen; zur T_C -Berechnung genügt es hier, die Verschmierung von $N(E)$ phänomenologisch einzuführen. Aus verschiedenen $N(E)$ -Kurven wurden wieder symmetrisierte Zustands-

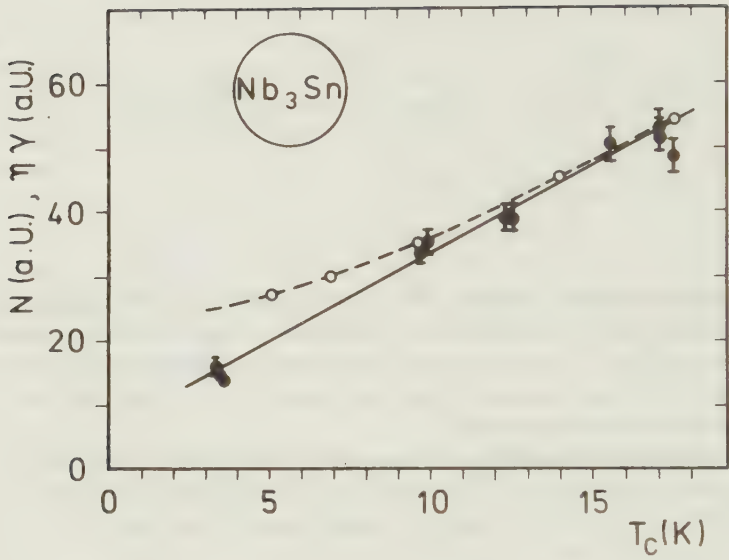


Abb. 73: $\eta\gamma$ (Experiment) und $N(0)$ (Eingabedaten zu dem im Text beschriebenen, einfachen "WLF"-Modell) als Funktion von T_C (gemessen bzw. berechnet). Die durchgezogene Linie ist eine Sichthilfe für die Meßwerte (ausgefüllte Kreise), die gestrichelte Kurve verbindet die berechneten Werte (offene Kreise).

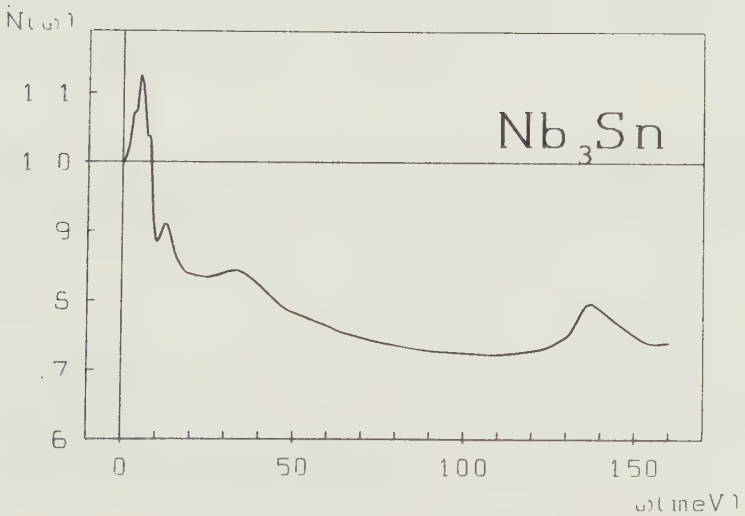
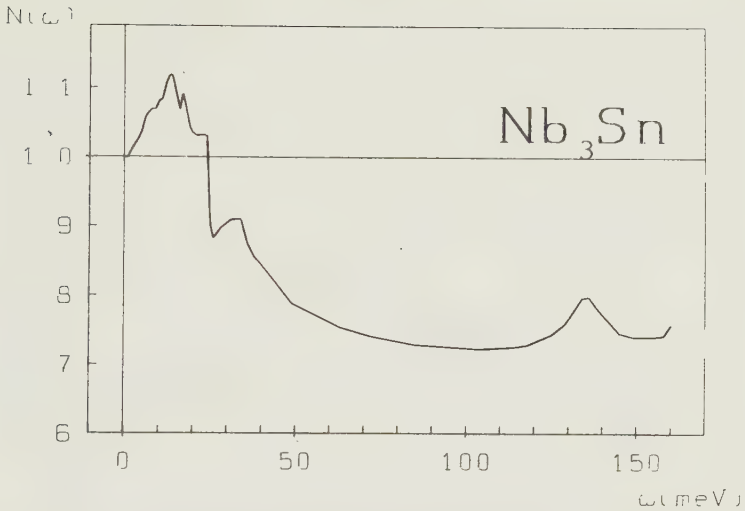


Abb. 74 (oben) und Abb. 75 (unten): Symmetrisierte Zustandsdichten als Funktion der Energie; Abb. 74: Eingabedaten (nicht renormiert); Abb. 75 $\tilde{N}(\omega)$ nach Konvergenz der T_c -Berechnung. Die waagrechten Linien bei $\tilde{N}=1$ bzw. $N=1$ bezeichnen den Fall konstanter Zustandsdichte; weiter Erläuterungen s. Text.

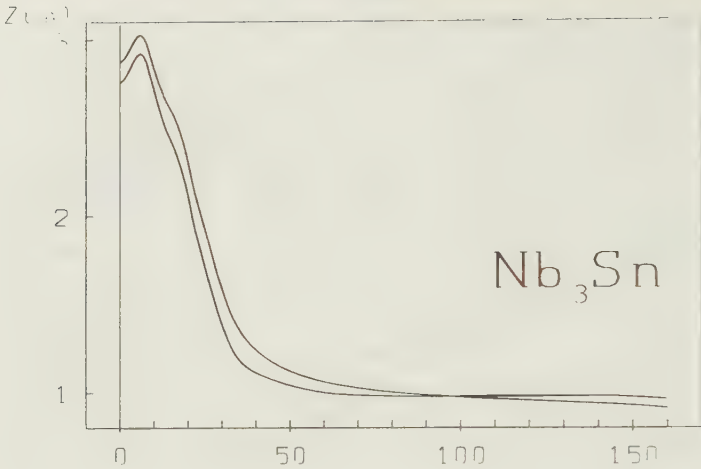


Abb. 76: Wert der Renormalisierungsfunktion in Abhängigkeit von der Energie nach Konvergenz der T_C -Berechnung. Die untere der beiden Kurven ist für $\tilde{N}(\omega)=1$ (weitere Erklärungen im Text).

dichten berechnet. Für jeden berechneten T_C -Wert wurde der normierte γ -Wert aus $N(0)$ und λ (skaliert wie $\alpha^2 F(\omega)$) berechnet. Zur Skalierung von $\alpha^2 F(\omega)$ bzw. zur Änderung von μ wurden folgende verschiedene Modellannahmen gemacht (Ergebnisse s. Abb. 78):

$$i) \int_0^{\infty} d\omega \alpha^2 F(\omega) \propto N(0) \quad \text{und} \quad \mu \propto N(0)$$

Die erste der beiden Annahmen ist $\lambda \propto N(0)$ analog (vgl. Abschnitt G1); $\mu \propto N(0)$ wurde z.B. von Horsch (1976a) für das WLF-Modell gezeigt. Die Ergebnisse sind in Kurve 1 der Abb. 78 zusammengefaßt. Die experimentelle T_C -Absenkung wird offensichtlich unterbestimmt; die γ -Änderung reicht nicht aus, um die gemessene Korrelation zu reproduzieren.

$$ii) \int_0^{\infty} \alpha^2 F(\omega) d\omega \propto N(0); \quad \mu = \text{const:}$$

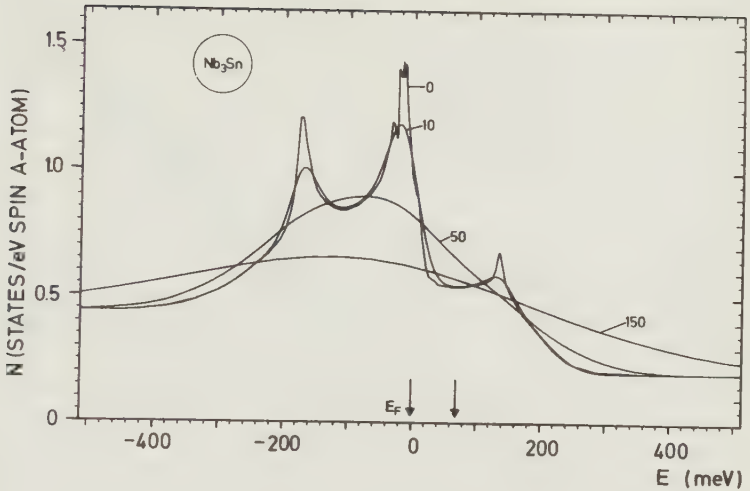


Abb. 77: Ausschnitt aus der Zustandsdichtefunktion von Nb_3Sn ; die Zahlen an den Kurven sind die jeweiligen Verbreiterungsenergien E_B in meV (s. Abschnitt G2). Energienullpunkt ist die Fermikante bei $E_B=0$. Die maximale Verschiebung des Fermi-niveaus bei $E_B = 150$ meV wird durch die beiden Pfeile verdeutlicht.

Diese (unrealistische) Voraussetzung wurde gemacht, um die Unsicherheit in der μ -Bestimmung besser abschätzen zu können. Die hier berechnete Kurve 2 in Abb. 78 stimmt mit den Meßwerten relativ gut überein.

$$\text{iii) } \int_0^{\infty} \alpha^2 F(\omega) d\omega \propto r_A^2 N(0); \quad \mu \propto N(0):$$

Die Skalierung von $\alpha^2 F(\omega)$ entspricht den Ergebnissen der Appelschen Theorie (vgl. Abschnitt H) über die Abhängigkeit der Sprungtemperatur vom Fernordnungsgrad (r_A : relativer Anteil der von Nb-Atomen besetzten Nb-Gitterplätze). Die aus dieser Skalierung erhaltene Kurve 3 in Abb. 78

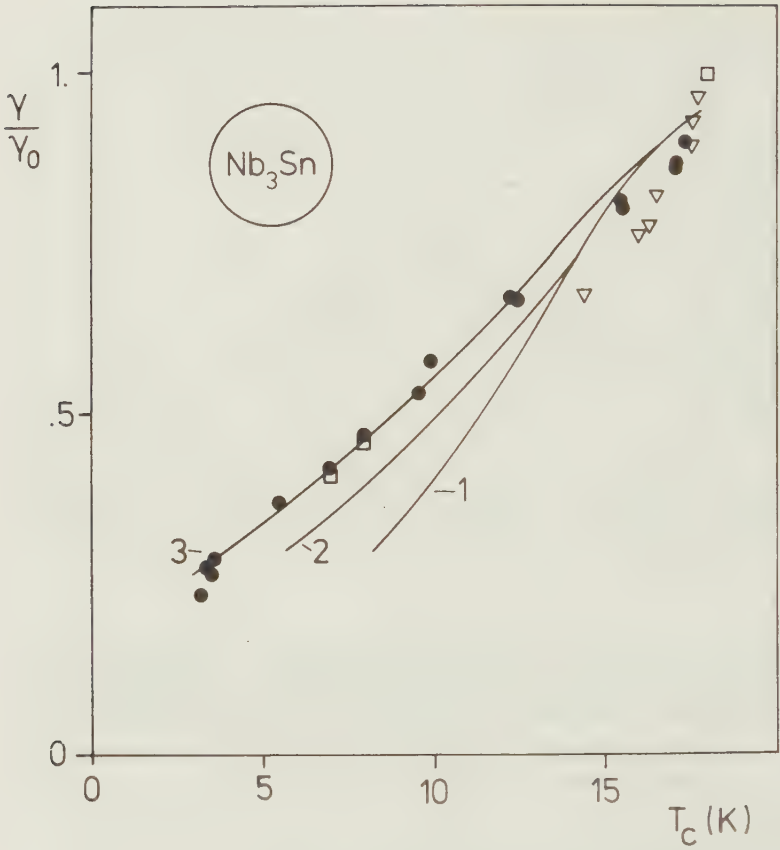


Abb. 78: Ergebnisse der Rechnungen nach der Theorie von Horsch und Rietschel (1977). Die Zahlen 1, 2 und 3 stehen für die im Text beschriebenen Modelle i) ii) und iii). Die eingezeichneten Meßwerte sind aus Abb. 70 entnommen.

stimmt mit dem Experiment sehr gut überein. Der Einfluß von r_A ist hier nicht zwingend, bietet aber die Möglichkeit größere als durch die Variation von $N(0)$ gegebene λ -Änderungen zu untersuchen.

Auffallend an allen drei Kurven ist die Krümmung bei relativ kleiner T_C -absenkung. Dieser Verlauf ist eine Folge des wegen der Verschmierung von $N(E)$ verschwindenden "Resonanzeffekts", der hier eine gegenüber den Ergebnissen der Anwendung der McMillan-Gleichung (Abb. 70) deutlich stärkere T_C -Absenkung bewirkt. Die Krümmung der experimentellen Kurve besitzt wahrscheinlich das entgegengesetzte Vorzeichen. Man konnte also vermuten, daß der Resonanzeffekt eine zu große T_C -Absenkung bei hohen T_C -Werten bewirkt. Mit einem geeignet skalierten $G(\omega)$ als Ersatz für $\alpha^2F(\omega)$ (V_3Si ; s. Abb. 6) bzw. mit $\alpha^2F(\omega)$ von Nb_3Sn (hier Nb_3Ge) wurde auch versucht, T_C von V_3Si bzw. Nb_3Ge als Funktion von $N(0)$ mit diesem Computerprogramm zu berechnen. Während die Resultate bei Nb_3Ge etwa mit denen der McMillan-Formel übereinstimmten, erforderte die Berechnung der Sprungtemperatur von V_3Si viel zu hohe Werte des Skalierungsfaktors für $\alpha^2F(\omega)$, was sich durch deutlich verschiedene Frequenzgewichtung von $\alpha^2F(\omega)$ gegenüber $G(\omega)$ verstehen läßt.

Die Bedeutung dieser Rechnungen ist aber hauptsächlich in der Bestätigung der Anwendung der McMillan-Formel wenigstens für ein Material (Nb_3Sn) durch eine exaktere Beschreibung zu sehen. Eine bessere Unterstützung dieses Modells der energieabhängigen Elektron-Phonon-Kopplung müßte aber eher durch eine Inversion der Eliashberggleichungen (48) zur Auswertung der Tunnelmessung bzw. durch eine Berechnung des Einflusses von Strukturen in $N(E)$ auf die Tunnelspektren erfolgen (Rietschel, 1980).

Als Anhang zu den beiden vorangegangenen Kapiteln sei noch kurz die Abschätzung von Tsuei et al. (1978) und Tsuei (1978)a über die Änderung von $\langle I^2 \rangle$ beim Übergang von ungeschädigtem kristallinem Nb_3Ge zu amorphem $Nb_{.75}Ge_{.25}$ diskutiert. Die Autoren erhalten in einer Abschätzung mit Hilfe der McMillan-Formel $\langle I^2 \rangle_K / \langle I^2 \rangle_a \approx 3$ beim Übergang vom kristallinen (k) Material ($T_C = 21.8K$) zum amorphen (a; $T_C = 3.9K$). In einer neueren Arbeit von Stewart et al., (1979) wurden μ und θ_D für kristallines $Nb_{.82}Ge_{.18}$

gemessen. Damit ergibt sich folgende Abstufung:

$$k\text{-Nb}_3\text{Ge} : T_C = 21.8\text{K}; \gamma = 30.3 \text{ mJ/molK}^2; \theta_D = 302\text{K}$$

$$k\text{-Nb}_{.82}\text{Ge}_{.18}: T_C = 6.55\text{K}; \gamma = 15.2 \text{ mJ/molK}^2; \theta_D = 345\text{K}$$

$$a\text{-Nb}_{.75}\text{Ge}_{.25}: T_C = 3.9\text{K}; \gamma = 12 \text{ mJ/molK}^2; \theta_D = 222\text{K}$$

Die Erhöhung von θ_D beim Übergang von der stöchiometrischen Verbindung mit hohem T_C zum Material mit A-Atomüberschuß und niedrigem T_C bzw. zur geschädigten, stöchiometrischen Probe entspricht den Beobachtungen, die auch an Nb_3Sn und V_3Si gemacht worden sind. Die große Änderung von $\langle I^2 \rangle$ findet also eher direkt beim Übergang kristallin-amorph (wobei hier $N(E_F)$ ungefähr gleich ist) statt und liefert in einer der Arbeit von Tsuei et al., (1978) analogen Abschätzung zwischen $T_C = 6.55\text{K}$ (k) und $T_C = 3.9\text{K}$ (a) eine Abnahme von $\langle I^2 \rangle$ um einen Faktor 3.2.

G2) τ_c : Lebensdauer verbreiterung von Einteilchenniveaus

In den beiden vorangehenden Abschnitten wurde gezeigt, daß der sich schon aus den experimentellen Daten abzeichnende Trend von großer γ -Änderung bei V_3Si zu wesentlich geringerer γ -Absenkung bei Nb_3Ge im Rahmen der verwendeten theoretischen Beschreibung nicht allgemein mit der üblichen Vorstellung von der Dominanz der elektronischen Zustandsdichte vereinbar ist: die experimentelle γ -Variation wird durch die Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ mit den verwendeten Startwerten für λ und μ^* nicht für alle 3 Materialien richtig wiedergegeben; die experimentelle γ -Variation ist für V_3Si zu groß und für Nb_3Ge zu gering.

In diesem Abschnitt soll mit einem einfachen Modell, durch das sich die "Verschmierung" der elektronischen Zustandsdichte begründen läßt, nachgeprüft werden, ob sich der aus dem Experiment ersichtliche Trend auch bei theoretischen Werten von $N_{bs}(E_F)$ zeigt. Benutzt wurden dazu die Ergebnisse der selbstkonsistenten APW-Rechnungen von Klein et al., (1978, 1979a), da nach orthodoxer Auffassung die APW-Methode für d-Elektronensysteme am besten geeignet zu sein scheint (vgl. Harrison, 1970).

G2a) Das Modell der Lebensdauer verbreiterung elektronischer Zustände und seine Anwendung auf neuere APW-Bandstrukturrechnungen

Das Problem der Änderung der Elektronenstruktur durch Stöße der Leitungselektronen mit Fremdatomen oder Gitterfehlern bzw. Phononen wurde seit Beginn der modernen Festkörpertheorie in einer großen Zahl von Veröffentlichungen behandelt und scheint besonders für die Übergangsmetalle auch jetzt noch nicht vollständig gelöst zu sein. Im folgenden werden einige Lösungsansätze unterschiedlicher Genauigkeit beschrieben:

1. Einfluß von Streuprozessen auf ein System von Energiezuständen. Dingle (1952) betrachtete die Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen bei Anwesenheit von Streuprozessen in semiklassischer Näherung und erhielt für die Wahrscheinlichkeitsverteilung von Energien $P(E)$ um einen

Eigenzustand E_n des ungestörten Systems:

$$P(E) = \frac{1}{(E-E_n)^2 + \frac{\hbar^2}{4\tau^2}} \quad (49)$$

τ : mittlere Stoßzeit

Weißkopf und Wigner (1930) erhielten bei der quantenmechanischen Beschreibung dieses Problems bis auf den Unterschied $\tau \rightarrow 2\tau$ das gleiche Resultat.

2. Änderung von Blochzuständen durch Streuung.

Allen (1978) behandelte den Einfluß von Streuprozessen an Gitterfehlern bzw. Phononen mit dem Formalismus der Greenschen Funktionen für schwache Fehlordnung. Die Methode wurde zuerst von Edwards (1958) angegeben und (z.B.) von Amgegaokar (1969) auf ein freies Elektronengas angewandt. Die wesentlichen Ergebnisse der Allenschen Arbeit sind:

- Die Pole der Greenschen Funktion des gestörten Systems setzen sich aus den Quasiteilchenenergien und der Zufallsrate $1/2\tau_{kn}$ der Quasiteilchenamplituden zusammen; formal ausgedrückt als komplexe Energie E:

$$E_{kn} = \epsilon_{kn} + \Delta_{kn} + i\hbar/2\tau_{kn}$$

ϵ_{kn} : Eigenzustände des ungestörten Systems zum Wellenzahlvektor $\vec{k}$ und Bandindex n.

Δ_{kn} : (reelle) Energiekorrektur

- Energieverschiebung und Lebensdauerverbreiterung sind für Gitterfehler und Phononen formal vollständig äquivalent.

- In 1. Ordnung Störungstheorie tritt nur eine Energieverschiebung (unabhängig von $\vec{k}$) Δ_n auf. In dieser Näherung lassen sich Eigenzustände eines leicht veränderten mittleren Potentials finden (Näherung des "virtuellen" Kristalls).
- Die Matrixelemente der (komplexen) Korrektur in 2. Ordnung gehen durch die Ersetzungen:

$$N_{\text{imp}} \rightarrow 2N(\Omega_q) + 1$$

$$V_{\text{imp}} \rightarrow \sum_{\vec{q}} V_{\vec{q}} \cdot \vec{u}$$

(N_{imp} : Konzentration der Gitterfehler; $2N(\Omega_q) + 1$: Zahl der Phononen; $\vec{u}$: Verschiebungsvektor) für Gitterfehler und Phononen auseinander hervor. Allgemein ist der Effekt von Streuprozessen auf die elektronischen Zustände von Festkörpern durch den Übergang von δ -Funktionen in der Spektralverteilung der Blochzustände $P(k, E)$ zu einer quasikontinuierlichen Verteilung (formal) analog zum Übergang von scharfen Braggreflexen zur verbreiterten Strukturfunktion $S(k)$ bei der Röntgenstreuung an fehlgeordneten Systemen.

3. Das phänomenologische Modell von Mattheiss und Testardi:

Da eine Beschreibung vom Typ des oben erwähnten Formalismus für A15-Verbindungen zumindest sehr aufwendig ist, kann als "nullte" Näherung folgender Vorschlag von Testardi und Mattheiss (1978) und Mattheiss und Testardi (1979) Verwendung finden:

Die Effekte von Streuprozessen auf eine Größe X , deren Energieabhängigkeit in der Nähe der Fermienergie bekannt ist, lassen sich durch Faltung mit einer Verbreiterungsfunktion $S(E, E_B)$ berücksichtigen:

$$X(E) \rightsquigarrow \int_{-\infty}^{+\infty} X(E-E') S(E', E_B) dE' \quad (50)$$

Als Faltfunktion sollte nach Dingli (1962, vgl. Punkt 1.) eine Lorentz-kurve mit der Halbwertsbreite E_B verwendet werden. Wegen der Bandwert-probleme ($N(E)$ ist nur in einem begrenzten Energiebereich bekannt) schlugen Testard und Mattheiss (1976) die Faltfunktion für thermische Verwitterung: $\frac{E_B}{2} \left(1 + \frac{E}{E_B} \right)^{-2}$ (s. Fermifunktion) vor und konnten zeigen, daß die Änderungen gegenüber der Lorentzfunktion gering sind. Die Zuordnung zum spezifischen Widerstand erfolgt über die "Mischanferelation" $E_B = \lambda \tau$ und (vgl. Gleichung (27)-(29) S. 116):

$$S = \frac{4\pi \lambda^2}{\Omega_p^2 \tau}$$

Man erhält damit folgende Relation zwischen E_B und S :

$$E_B = 0.134 (\lambda \Omega_p)^2 S \quad (51)$$

(E_B in meV, $\lambda \Omega_p$ in eV, S in $\mu\Omega\text{cm}$).

Gleichung (51) bietet also die Möglichkeit, Änderungen der Bandstruktur-größen sowohl mit der Temperatur als auch mit dem Ferlornungsgrad über den Wert des spezifischen Widerstandes zu berücksichtigen. Natürlich ist dieses einfache Modell im Sinne von Punkt 2. der oben aufgeführten Liste (vgl. zu Beispiel, um z.B. die schon vorhandenen Unterschiede der Lebens-dauereffekte der verschiedenen Bänder richtig wiedergeben zu können. Da aber für die Valenzelektronenkonzentration $\frac{p}{n} = 4.75$ der Peak von $N(E)$ in der Nähe von E_F hauptsächlich von den Singularitäten weniger Bänder in der Nähe des Γ -Symmetriepunkts des hexagonalen Gitters herrührt (Klein et al., 1976), scheint die Verwendung der Gleichungen (50) und (51) wenigstens als "nullte" Näherung gerechtfertigt zu sein.

Dieses Modell wurde auf die Zustandsdichtefunktionen der selbstkonsistenten 404-Bandstrukturrechnungen (Klein et al., 1976) bei V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge angewandt. Die Fermienergie wurde unter Berücksichtigung der Teilchenzahl-Erhaltung berechnet. Die Ergebnisse zeigen die Abb. 77, 79 und 80 für $E_F = 0$, 77, 80 und 100 meV. E_B nimmt dabei relativ zu E_F ($E_B/E_F = Q$)

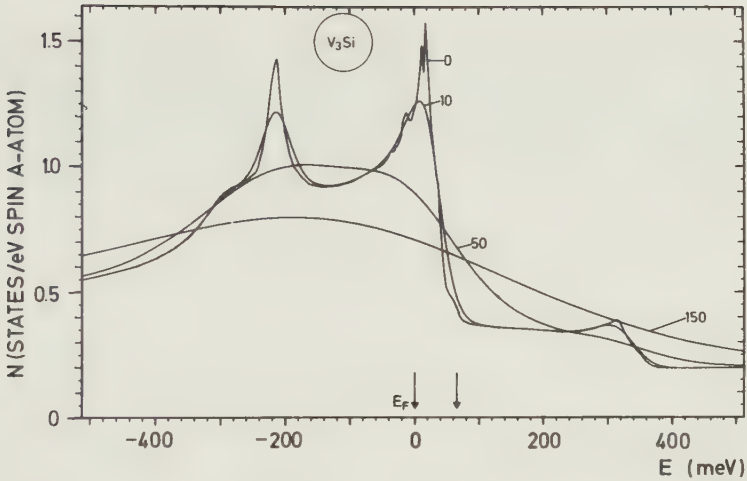


Abb. 79: $N(E)$ für V_3Si ohne Verbreiterung und nach Faltung mit der Ableitung der Fermifunktion mit $E_B=10,50,150$ meV. Energienullpunkt ist die Fermikante bei $E_B=0$. Die Verschiebung des Fermi-niveaus nach oben durch die Verschmierung ist für $E_B = 150$ meV durch die Pfeile an der Abszisse gekennzeichnet.

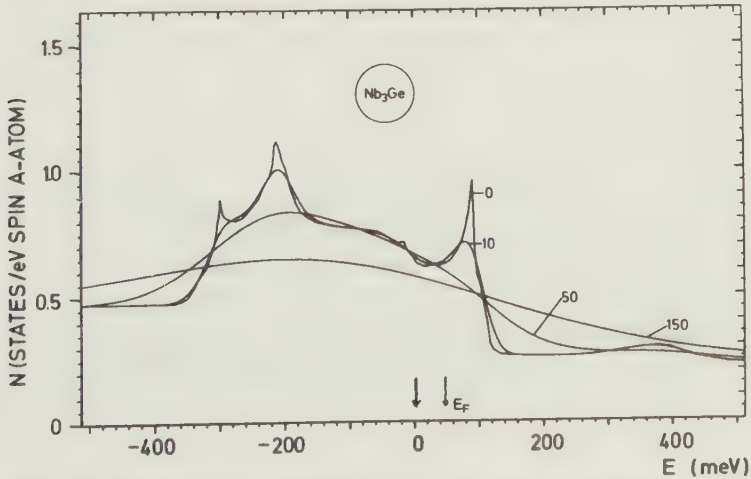


Abb. 80: Einfluß der Verbreiterung auf $N(E)$ von Nb_3Ge ; Für weitere Erläuterungen s. Abb. 79.

zu. Während bei Nb_3Sn und V_3Si $N(E_F)$ stark abnimmt, da E_F in der Nähe eines scharfen Peaks in $N(E)$ liegt, ist für kleinere Werte von $E_B N(E_F)$ von Nb_3Ge nahezu konstant. Abb. 81 zeigt, daß die totale Änderung von $N(E_F)$ bis $E_B = 300$ meV jedenfalls in der Anordnung den experimentellen Trend von γ richtig wiedergibt.

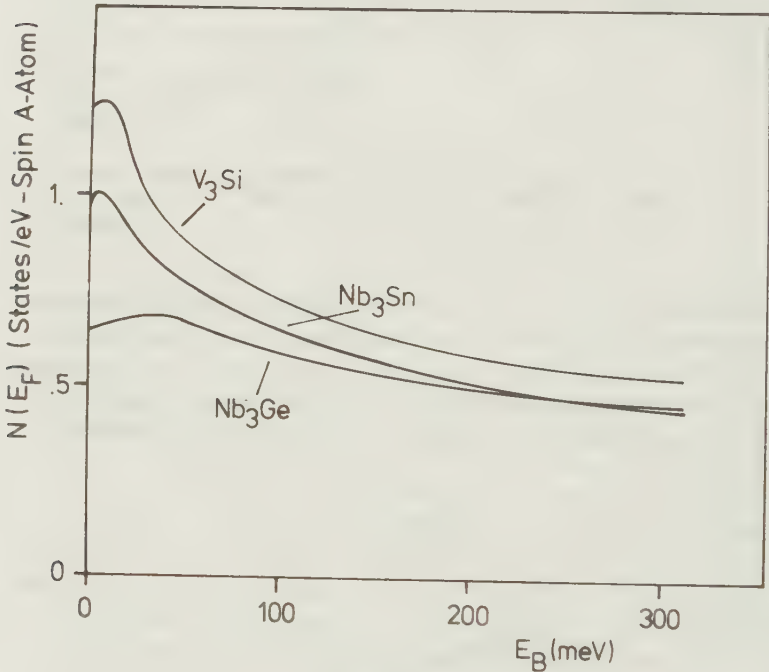


Abb. 81: Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ als Funktion der Verbreiterungsenergie E_B für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge .

Die Abb. 82 und 83 zeigen die Änderungen der gemittelten Geschwindigkeit und der Drudeschen Plasmafrequenz ($\Omega_p \propto N(E) \langle V(E)^2 \rangle$) als Funktion der Energie. Man sieht, daß Ω_p sich nur sehr schwach ändert. Schon aus Abb. 82 ist ersichtlich, daß die Abnahme von $N(E_F)$ nahezu vollständig durch das Anwachsen von $\langle V(E_F) \rangle$ kompensiert wird. Vergleiche der theoretischen Werte mit $N_{bs}(E_F)$ und V_F befinden sich im Abschnitt G3).

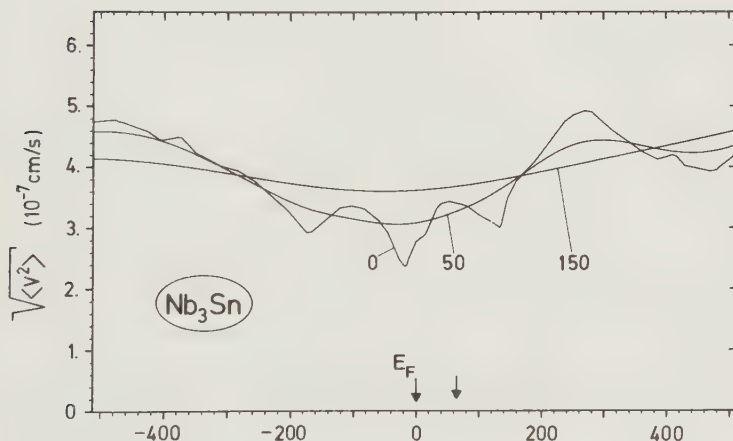


Abb. 82: Auswirkung der Lebensdauererbreiterung auf die über Flächen konstanter Energie gemittelten Geschwindigkeiten $\sqrt{\langle V^2 \rangle}$. Die jeweiligen Verbreiterungsenergien sind angegeben. Die maximale Fermienergieverschiebung ($E_F=0$ für $E_B=0$) bei $E_B = 150$ meV wird durch die Pfeile an der Abszisse angegeben. Die Energieeinheit der Abszisse ist meV.

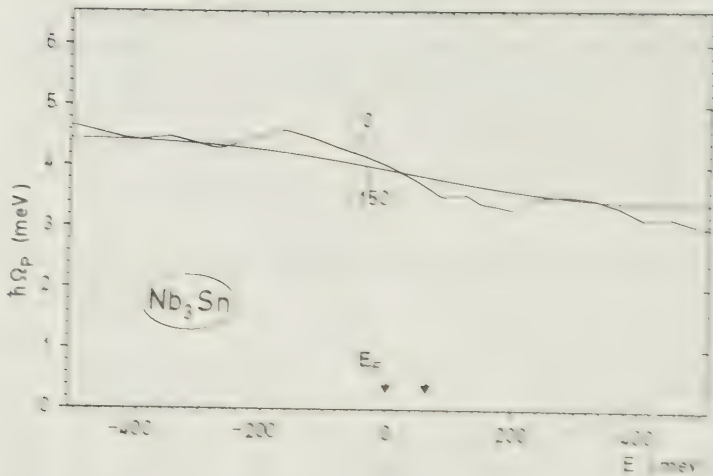


Abb. 53: Drude-Plasmafrequenz Ω_p als Funktion der Energie in der Nähe der Fermikante 150 meV für Nb_3Si , für Nb_3Ge und Nb_3Sn bei Fermienengrenzschiebung = 65 meV. $\times$ Werte an der Fermikante

53b) Berechnung der T_c - S_0 -Korrelation, Vergleich mit dem Experiment

Zusammen mit der Annahme $\lambda \propto N_{DS}(E_F)$, Gleichung (31) und den theoretischen Werten für $N_{DS}(E_F)$ aus Abb. 51 wurde die Zuordnung zwischen T_c und S_0 für Nb_3Si und Nb_3Ge aus der McMillan-Gleichung berechnet (vgl. Abschnitt 5.1). Für Nb_3Sn wurden die T_c -Werte der Rechnungen mit der Theorie von Horsch und Rietchel aus Abb. 49 zusammen mit der Zuordnung zwischen S_0 und E_F , Gleichung (31) benutzt. Theoretische Ω_p -Werte wurden den Arbeiten von Tescand und Mattheiss (1976) und von Klein et al. (1970, 1973a) entnommen. Die Ergebnisse sind in den Abb. 54-56 gezeigt.

- V_3Si (Abb. 84): Die Kurven 1 und 2 enthalten Werte, die mit Hilfe der Plasmaenergien von Testardi und Mattheiss (1978) bzw. von Klein et al., (1979, 1979a) berechnet wurden. Die Daten der n-Be-strahlung sind aus Viswanathan, Caton (1978) entnommen. Die eingezeichneten Dreiecke wurden beim isochronen Auslagern bis 800°C einer mit Neutronen bis in die Sättigung ($T_c=1.55K$) bestrahlten V_3Si -Probe gemessen. Man erkennt, daß die T_c - ρ_0 -Korrelation hier offensichtlich nicht von der Art der Defekterzeugung bzw.-ausheilung abhängt (Karkin et al., 1979).
- Nb_3Sn (Abb. 85): Die beiden mit 1 bzw. 2 bezeichneten Kurven enthalten die Ergebnisse der Kurven 1 ($\lambda \alpha N_{bs}(E_F)$) und 3 ($\lambda \alpha r_A^2 N_{bs}(E_F)$) aus Abb. 78. Der Pfeil an der rechten Ordinate ist der Grenzwert von T_c für $\tilde{N}(E)=1$, der ohne Änderung von $\alpha^2 F(\omega)$ berechnet wird (vgl. Abschnitt G1b). Ω_p (aus Klein et al., (1979), 1979a) wurde hier ebenfalls konstant gehalten. Kurve 3 erhält man aus einer Nullpunktunterdrückung um $30\mu\Omega cm$ und einer Variation von Ω_p von $\pm 5\%$ aus Kurve 2. Die relative T_c -Änderung scheint also ganz gut wiedergegeben zu werden. Ein zu Kurve 2 analoges Ergebnis erhält man mit Hilfe der McMillan-Gleichung und $\lambda \alpha N_{bs}(E_F)$ (vgl. Abb. 70).
- Nb_3Ge (Abb. 86): Der Anfangswert bei $g_0=0$ entspricht $\lambda = 2.1$ und $T_c=23.5K$. Man erkennt, daß die T_c -Absenkung auch im Grenzwert großer Verbreiterung von $N(E)$ mit $\lambda \alpha N_{bs}(E_F)$ allein sicher nicht erklärt werden kann.

Die größte Unsicherheit dieses Verfahrens besteht in der Zuordnung zwischen S_0 und E_B nach Gleichung (51), da Ω_p quadratisch in diese Formel eingeht; die genaue Position von E_F relativ zu einem Peak in $N(E)$ ist aber entscheidend für den genauen Absolutwert von Ω_p . Überdies ist die Anwendung von (51) bei Anwesenheit von Sättigungsphänomenen (vgl. Abschnitt F3) und F4)) zweifelhaft. Trotzdem wird die relative Änderung von T_c mit S_0 für V_3Si und Nb_3Sn ziemlich gut beschrieben. Wie bei Berechnung der T_c - ρ_0 -Korrelation reicht auch hier die Änderung von λ mit $\lambda \alpha N_{bs}(E_F)$ nicht aus, um die totale T_c -Absenkung von Nb_3Ge zu erklären.

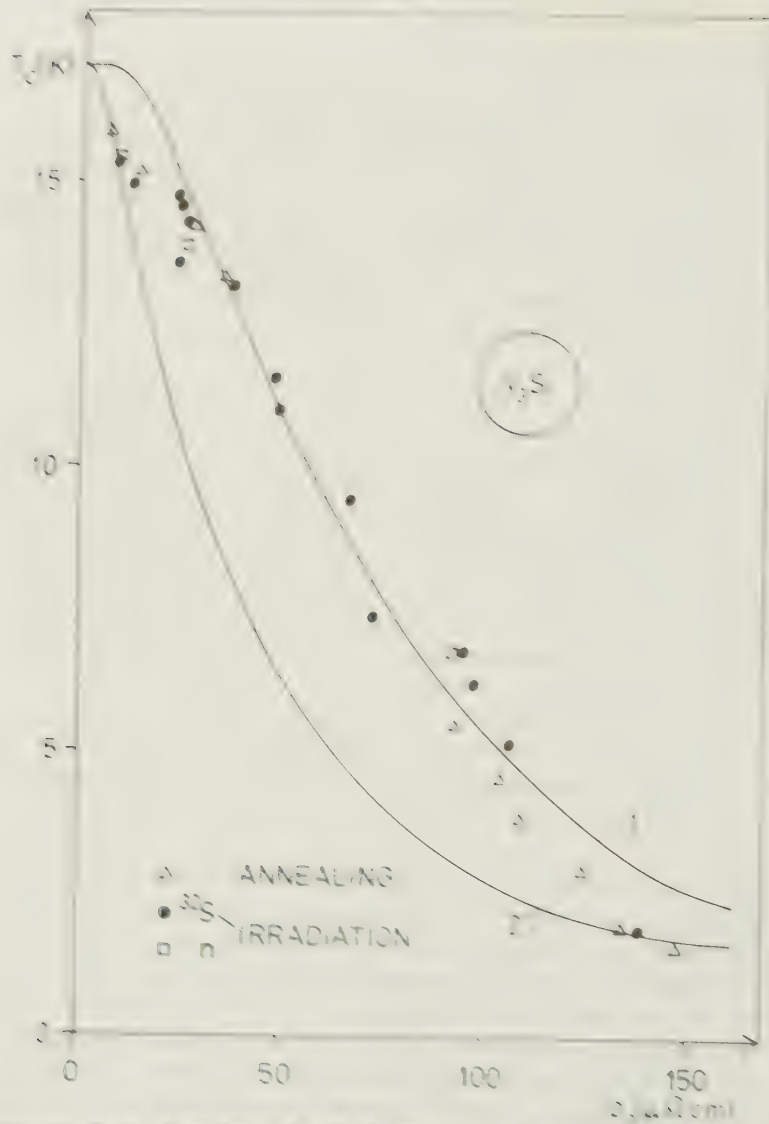


Abb. 20. T_1/S_1 Korrelation für ^{32}S - Isotopie zur anderen Isotopie. Die Kurven und die Bedeutung der Kurven werden im Text erklärt.

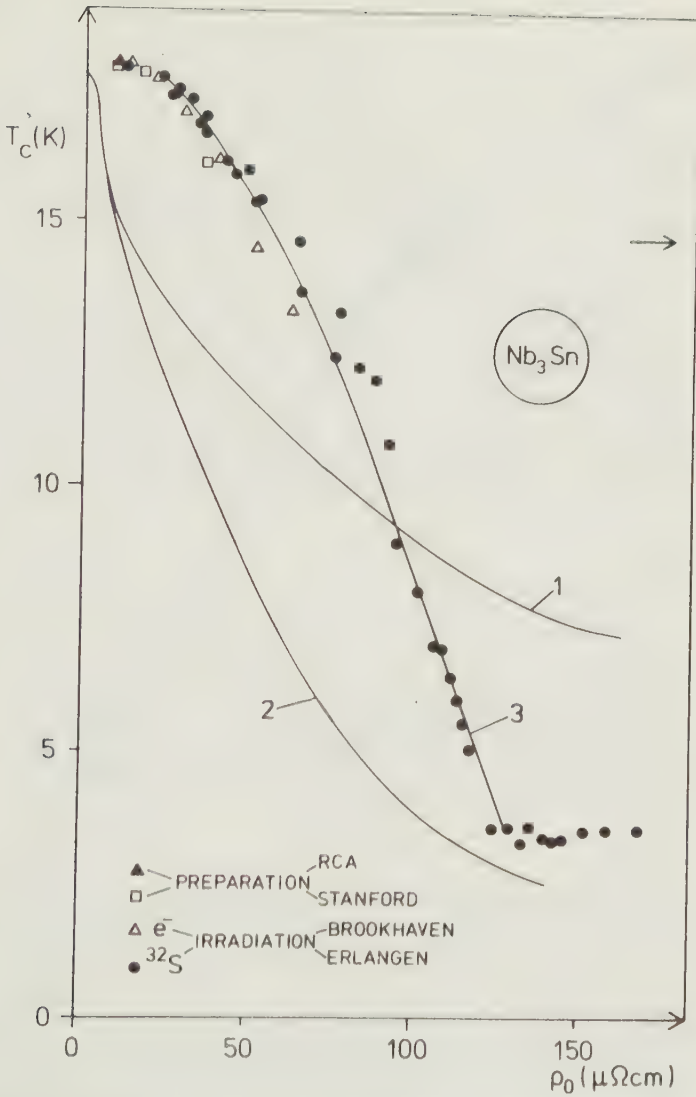


Abb. 85: T_c - ρ_0 -Korrelation für Nb_3Sn . Der Pfeil bezeichnet $T_c = 14.72\text{K}$ berechnet mit der Theorie von Horsch und Rietschel für $\tilde{N}(E)=1$. Die Kurven 1, 2 und 3 und die Hinweise auf andere Arbeiten werden im Text erklärt.

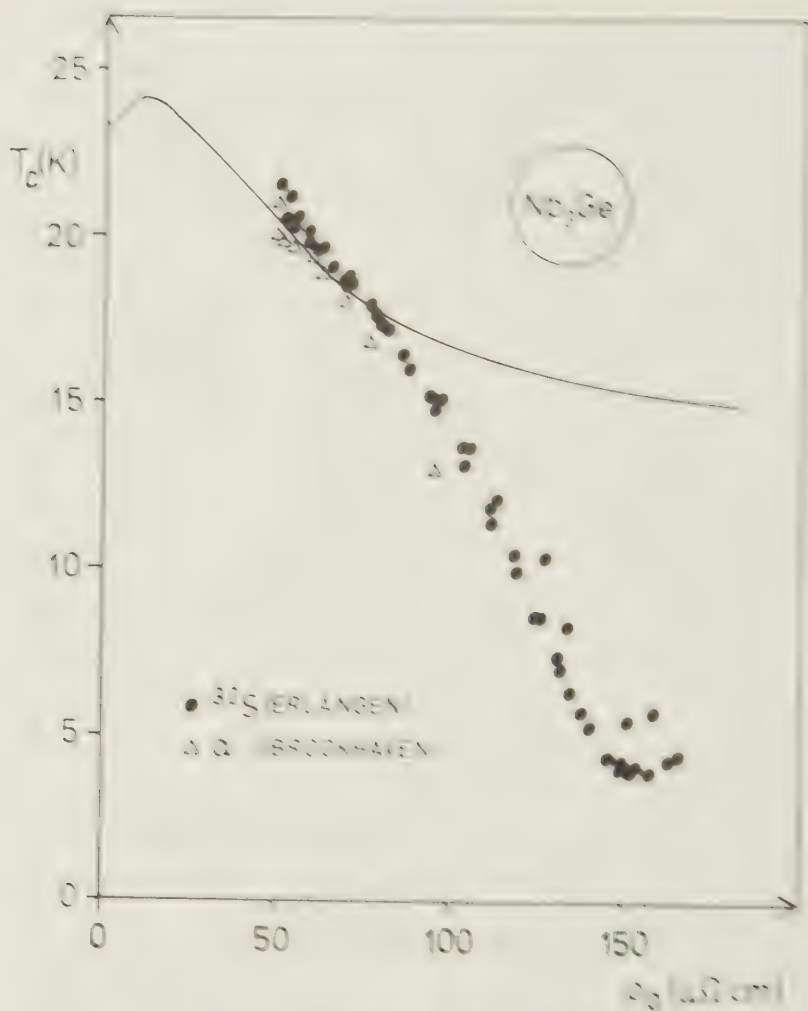


Abb. 86: T_c - ρ_p -Korrelation für Nd_2Ge . Die Bochumer-Daten stammen aus Ghosh et al., 1970. Die durchgezogene Linie wurde mit der Werte der Lebensdauerverbreiterung berechnet.

Eine weitere Unterstützung für dieses Modell kann bei der Interpretation der T_c - S_o -Korrelation bei Wasserstoffdotierung von Nb_3Sn (Abb. 87) mit dem Konzept der "rigid bands" bzw. mit der bei Wasserstoff-Metall-Systemen häufig gebrauchten Abänderung der "shifting bands" gewonnen werden (s. Nölscher, 1980). Nimmt man an, daß pro Wasserstoffatom ungefähr ein Elektron ins Leitungsband abgegeben wird, verschiebt sich z. B. für $Nb_3Sn H_{5,57}$ die Fermienergie um ca. 180 meV nach oben, d.h. in ein "Tal" von $N(E)$. Damit kann zumindest qualitativ erklärt werden, weshalb T_c bei Wasserstoffdotierung wesentlich empfindlicher auf Restwiderstandserhöhung reagiert als bei Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S . Eine ausführliche Beschreibung dieser Deutung wird in der Diplomarbeit von C. Nölscher (1980) gegeben. Die T_c - S_o -Korrelation von Nb_3SnH_x scheint der Vorstellung von der Universalität der Defekte in A15-Verbindungen also nicht zu widersprechen (vgl. Abschnitt B9)).

G3) $N_{bs}(E_F)$ - S_o und die Möglichkeit von Spinfluktuationen in V_3Si

Um die Trends der gemessenen γ - T_c -oder γ - S_o -Korrelationen und der berechneten $N_{bs}(E_F)$ - T_c -bzw. $N_{bs}(E_F)$ - S_o -Korrelationen auch ohne Zuhilfenahme einer Theorie für T_c untersuchen zu können, wurde aus den gemessenen γ -Daten mit den λ -Startwerten aus Tabelle 13 und der Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ die Größe $N_{bs}(E_F) = 14.143 \cdot \gamma / (1 + \lambda)^*$ berechnet (γ in mJ/(molK²); N_{bs} in 1/(eV spin A-Atom)).

Die Ersetzung von λ durch $const. \cdot N_{bs}(E_F)$ führt zu einer quadratischen Bestimmungsgleichung für $N_{bs}(E_F)$. S_o wurde aus E_B mit Hilfe der berechneten Werte von ρ_p aus Klein et al., (1979, 1979a) mit $\rho_p = const.$ bestimmt.

Dieser Wert ist für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge in den Abb. 88-90 als Funktion von S_o zusammen mit den berechneten Werten aus Abb. 81 aufgetragen.

* Aus der Gleichung:
$$N_{bs}(E_F) = \frac{2\pi^2 k_B^2}{3} \frac{\gamma}{1 + \lambda}$$

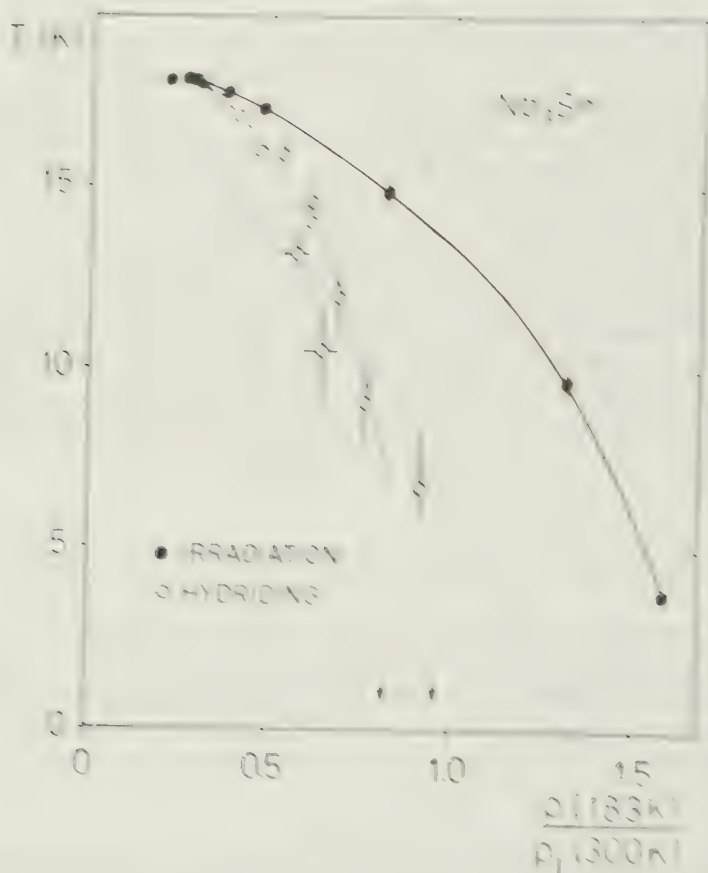


Abb. 5. Korrelation der $\frac{T_1}{T_2}$ - $\frac{S_1}{S_2}$ -Korrelationen für beständiges (ausgedehntes) und wasserstoffreiches (ohne Kräfte) NO_2 . $\frac{S_1}{S_2}$ ist der relative Wert auf den Anfangswert $\frac{S_1}{S_2}$ (183K) der unbeschädigten Probe bezogen. Die Kurven sind als Kurven für konstante Temperatur T_1 im Bereich der beständigen Temperatur (bis $T_1 = 183$ K) nicht bestimmt.

Die wichtigsten Ergebnisse sind:

- V_3Si (Abb. 88): Die aus den χ -Messungen bestimmte Variation von $N_{bs}(E_F)$ ist wesentlich größer als die berechnete. Hierzu ist anzumerken, daß die relative Änderung der theoretischen Kurve ausreicht, um die gemessene T_C -Absenkung zu beschreiben.
- Nb_3Sn (Abb. 89): Obwohl der Absolutwert der berechneten Kurve um ca. 30-40% unterhalb der aus dem Experiment bestimmten Daten liegt, wird die relative Änderung von $N_{bs}(E_F)$ mit $\mathcal{G}_0$ befriedigend reproduziert.
- Nb_3Ge (Abb. 90): Der Unterschätzung der T_C -Änderung entspricht auch hier die Überschätzung der relativen Änderung von $N_{bs}(E_F)$. Die Änderung von $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ ist offensichtlich zu gering. Bemerkenswert ist die gute Übereinstimmung sowohl des $N_{bs}(E_F)$ -Wertes aus den Wärmekapazitätsmessungen von Stewart et al., (1979) als auch der hier bestimmten Magnetfelddaten mit dem theoretischen Wert der APW-Rechnungen von Klein et al., (1979, 1979a). Es ist anzumerken, daß mit der Annahme λ_A^2 $N_{bs}(E_F)$ (s. Teil H) die totale Änderung von $N_{bs}(E_F)$ sehr gut mit der Theorie übereinstimmt.

Die Diskrepanz bei V_3Si kann neben der Unzulänglichkeit der Annahme $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ auch durch einen zusätzlichen Renormierungseffekt auf den Koeffizienten der elektronischen spezifischen Wärme erklärt werden. Rietschel und Winter (1979) und Rietschel et al., (1980) erklärten den Unterschied zwischen den viel zu großen, ab initio berechneten T_C -Werten von V, Nb und VN (z.B. 32K für VN) durch den Einfluß der paarbrechenden Wirkung paramagnetischer Spinfluktuationen, die auch zu einer zusätzlichen Korrektur l_{spin} in der Relation zwischen χ und $N_{bs}(E_F)$ führen: $\chi \propto N_{bs}(E_F) (1 + \lambda_{ep} + l_{spin})$. Dieser zusätzliche Effekt der Elektron-Elektron-Wechselwirkung bewirkt auch i. a. eine Erhöhung der gemessenen Spinsuszeptibilität χ_g (gemessene totale Suszeptibilität, um den Bahnbeitrag $\chi_{orb.}$ und den Landau-Term $\chi_{Dia.}$ vermindert) über den theoretischen Wert der Pauli-Spinsuszeptibilität $\chi_p = 2\mu_B^2 N_{bs}(E_F) (\mu_B$: Bohrsches Magneton): $\chi_g / \chi_p \approx 5$ (S: Stonerscher Enhancementfaktor).

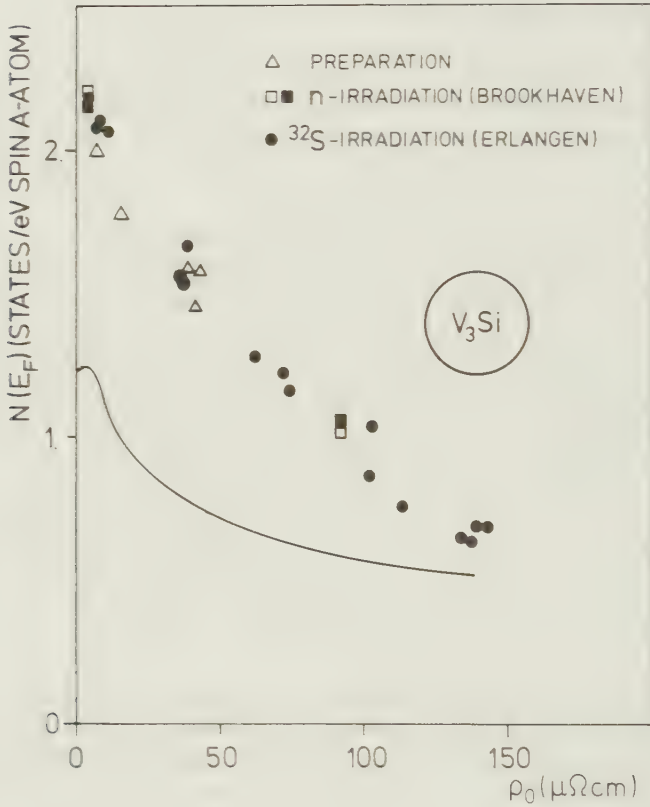


Abb. 88: $N_{\text{bs}}(E_F)$ als Funktion von ρ_0 ; durchgezogene Linie: Berechnung im Modell der Lebensdauernverbreiterung (s. Abb. 81); übrige Symbole: mit Hilfe der λ -Startwerte aus Tabelle 13 und $\lambda \propto N_{\text{bs}}(E_F)$ aus experimentellen Daten bestimmte Werte Δ : Orlando et al., (1979); $\square, \bullet$ Viswanathan, Caton (1978) und Guha et al., (1978) (s. Abschnitt D2, S. 70 ff).

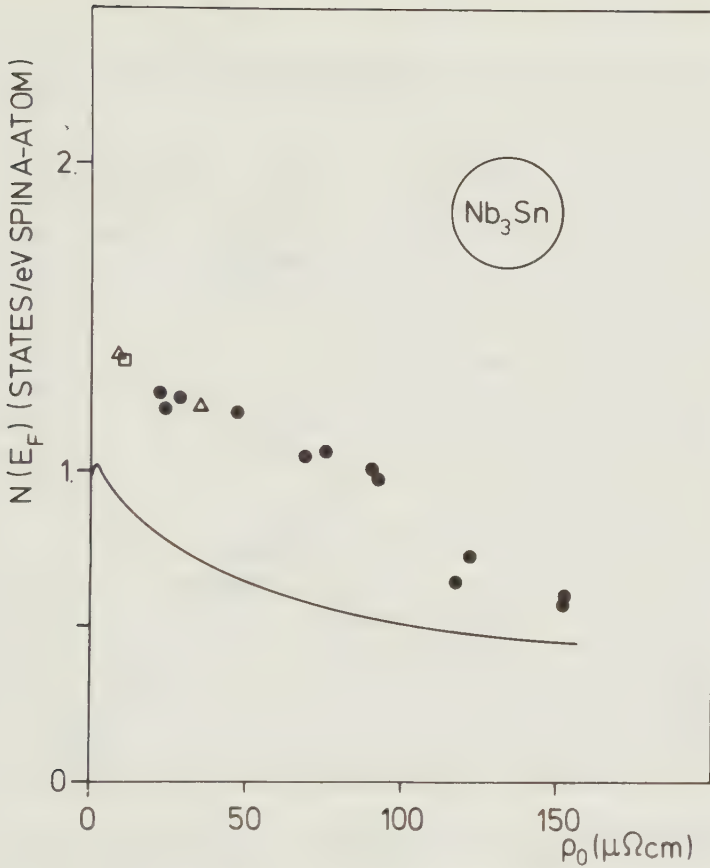


Abb.89: $N_{bs}(E_F)$ als Funktion von ρ_0 für Nb₃Sn; durchgezogene Linie: Berechnung im Modell der Lebensdauer verbreiterung (s. Abb. 81); übrige Symbole: mit Hilfe der λ -Startwerte aus Tabelle 13 und $\lambda \propto N_{bs}(E_F)$ aus experimentellen Daten bestimmte Werte. $\square$: Vieland, Wicklund (1968); Δ : Orlando et al., (1979); $\bullet$: Aus Erlanger Messungen nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S .

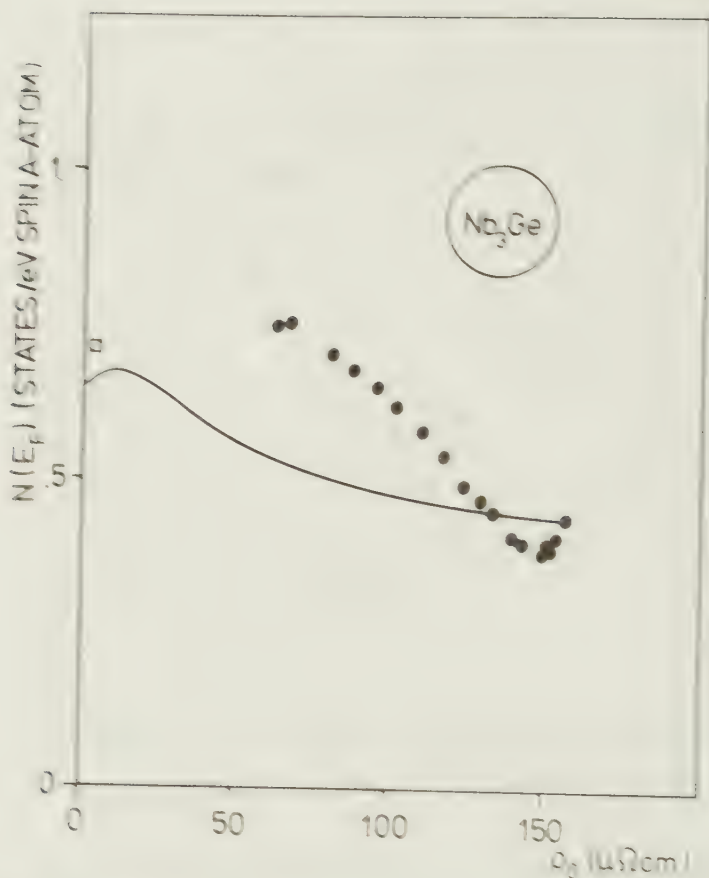


Abb. 36. $N(E_F)$ als Funktion von ρ_0 für Nb_3Ge . Die Bedeutung der Symbole entspricht denen in Abb. 35 und 39. $\square$: Aus einem γ -Wert von Stewart et al. (1979); hier fehlt eine Angabe über S_0 ; $\neq 11511,1$ (s. Abb. 35 und 39).

Dieser Einfluß scheint sich ganz allgemein auf Vanadium und seine Verbindungen (die z.T. die höchsten überhaupt beobachteten Zustandsdichten besitzen) auszuwirken. Normiert man die theoretische und die experimentelle Kurve in Abb. 88 im Grenzwert großer Schädigung aufeinander, so erhält man für den theoretischen Startwert von $N_{bs}(E_F)$ zusammen mit den Angaben von Guha et al., (1978) und Verkhovskiy et al., (1975) über die totale Suszeptibilität und den Orbitalbeitrag einen Stonerfaktor $S \approx 3.5$. Dieser Wert liegt sogar über dem von Rietschel et al. aus den T_C -Berechnungen bestimmten Bereich von S zwischen 2.2 und 3.3 für VN, der im Sinne der dort dargestellten Theorie T_C von 32K auf den Meßwert von 8.6K absenkt. Wegen der großen Korrektur der Elektron-Phonon-Wechselwirkung sind weitere Informationen über S aus der paramagnetischen Begrenzung von H_{c2} nur sehr schwierig zu erhalten (vgl. Abschnitt D2) S. 66 ff).

Jedenfalls erklärt die hier skizzierte Vorstellung zumindest qualitativ den Unterschied zwischen $N_{bs}(E_F)$ aus γ -Daten und den berechneten Werten. Durch die Abnahme von $N_{bs}(E_F)$ infolge der Fehlordnung laufen die theoretische und experimentelle Kurve (mit $N_{bs}(E_F) \propto \gamma/(1+\lambda_{ep})$) im Grenzwert großer Schädigung zusammen. Genauere Information über die Größe von I_{spin} für V_3Si kann jedoch nur eine Berechnung von T_C nach der Methode von Rietschel et al., (1980) liefern. Für V_3Ga sind offenbar ganz ähnliche Effekte zu erwarten (vgl. Flükiger et al., 1979, 1979a).

Die allgemeinen Folgerungen aus den in diesem Teil der Arbeit untersuchten Korrelationen befinden sich in Teil I.

H) Einfluß der atomaren Ordnung auf T_c , γ und ρ_0

Die Diskussion des vorangegangenen Teils der Arbeit beschäftigte sich ausschließlich mit Korrelationen, d.h. auf die Ursachen z.B. der Widerstandszunahme oder γ -Änderung wurde nur sehr pauschal wie im Modell der Lebensdauervernichtung eingegangen. Hier soll jetzt eine spezielle Defektstruktur nämlich die der A-B-Platzwechsel, herangezogen werden, um eine direkte Beziehung zwischen z.B. Absenkung der Sprungtemperatur und Art und Konzentration der Defekte herzustellen.

H.1) Bestimmung des Bragg-Williams-Fernordnungsparameters S aus der Bestrahlungsdosis

Anand (1954) hat zur Interpretation der Ergebnisse einer n-Bestrahlung von Ni_3Mn folgende Beziehung zwischen Bestrahlungsdosis $\varnothing t$ und Fernordnungsparameter S angegeben:

$$S(\varnothing t) = S(\varnothing t = 0) \cdot \exp(-K\varnothing t)$$

S ist mit dem Anteil r_A der A-Atomplätze, die von A-Atomen besetzt werden, bei 3:1-Stoichiometrie über: $S = 4r_A - 3$ verknüpft. K ist die Zahl der vertauschten A- und B-Plätze pro A-Atom und Einheitsdosis. Mit den Angaben aus den Tabellen 8 und 9 erhält man für 20 MeV ^{32}S :

$$K(\text{V}_3\text{Si}) = 4.15; K(\text{Nb}_3\text{Sn}) = 3.72; K(\text{Nb}_3\text{Ge}) = 2.04$$

Die Einheit von K ist 10^{-16} cm^2 . $S_0 (= S(\varnothing t = 0))$ wurde durch Anpassung an die durch Röntgen- oder Neutronendiffraktometrie bestimmten experimentellen T_c -Si-Kurven von Sweedler et al., (1978) und Burbank et al., (1979) bestimmt (vgl. Nilsen, 1980; Besslein 1976a). Wegen der geringen Probenmengen, der z.T. vorhandenen Vorzugsorientierung der Kristallite auf dem Substrat und dem z.B. bei Nb_3Sn sehr geringen Unterschied der atomaren Streufaktoren f_A und f_B (die Intensität der Überstrukturreflexe hängt von der Differenz zwischen f_A und f_B ab) war es unmöglich, S über Röntgen- oder Neutronendiffraktometrie direkt zu messen.

H2) Diskussion der T_c -S, γ -S und ρ_0 -S-Korrelationen

Abb. 91 zeigt einen Vergleich der T_c (S)-Korrelation für Nb_3Ge nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S mit den Meßdaten von Sweedler et al., (1978) und Cox et al., (1979) nach Neutronenbestrahlung. Man sieht, daß die relative Änderung von T_c (S) durch die S-Bestimmung aus der Dosis gut wiedergegeben wird. Ähnliche Kurven wurden auch für Nb_3Sn und V_3Si erhalten.

Besonders bemerkenswert für alle 3 Materialien ist die Tatsache, daß die T_c -Sättigung stets für S zwischen 0.4 und 0.5 eintritt. Weit unterhalb dieser Schranke liegen in der Literatur auch keine Meßwerte von S mehr vor. Aus der Bragg-Williams-(Muto, Tagaki, 1955) bzw. Landau-Theorie (Eisenriegler, 1979) der Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergänge in geordneten A_3B -Verbindungen im thermischen Gleichgewicht folgt $S(T_c) \approx 0.45$. Bei T_c findet ein Phasenübergang 1. Ordnung von der teilweise geordneten Verbindung zur statistischen Besetzung der A- und B-Gitterplätze bei Erhaltung des Grundgitters statt. Stellt man sich vor, daß infolge der durch die zahlreichen unterschwelligsten Stöße vorhandenen "Anregung" des Gitters bei Bestrahlung auch weit unterhalb von T_c ein solcher Phasenübergang stattfinden kann, so lassen sich einige der beobachteten Resultate wie folgt verstehen:

- Die T_c -Sättigung, da sich die Konfiguration der nächsten Nachbarn wegen der statistischen Gitterplatzbesetzung durch Platzwechselvorgänge im Mittel nicht mehr ändert.
- Die an Nb_3Sn und V_3Si beobachtete weitere Widerstandserhöhung um $10-20 \mu\Omega \text{ cm}$ im Bereich der T_c -Sättigung, da sich durch Verschieben der Lagen der nächsten Nachbarn z.B. durch die beginnende Amorphisierung der Widerstand noch erhöht werden kann. Die schwache T_c -Änderung in diesem Bereich liegt in der Größenordnung der bei der Bestrahlung von amorphem $Nb_{.75}Ge_{.25}$ und $Nb_{.80}Si_{.20}$ beobachteten Resultate.

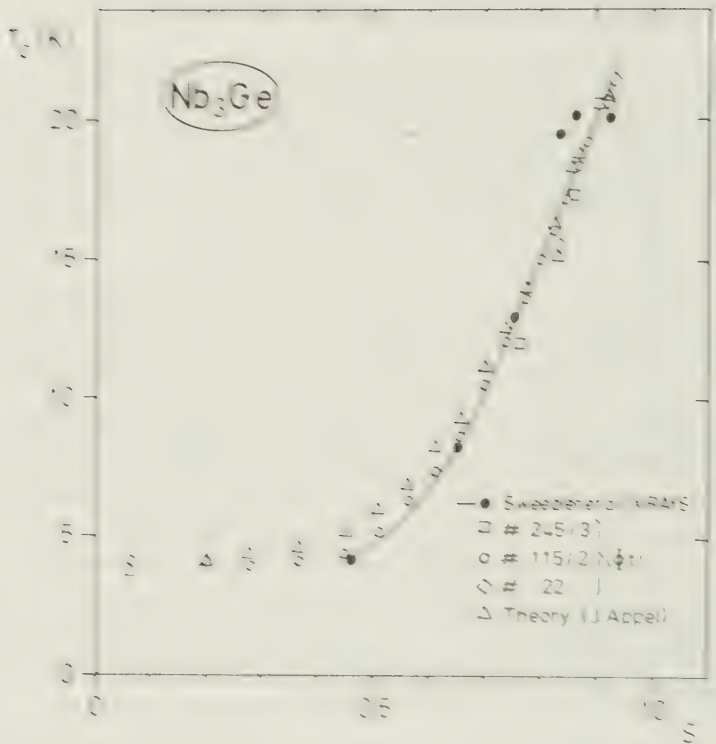


Abb. 91: $T_c(x)$ für Nb_3Ge :

● Messwerte aus Röntgenrefraktometrie an x -bestimmtem Nb_3Ge (Svedeen et al., (1978); Cox et al., (1979))

— Kurve für $T_c(x)$ aus Abb. 78. 5 und der Theorie von J. Appel (1976) berechnete T_c -Werte.

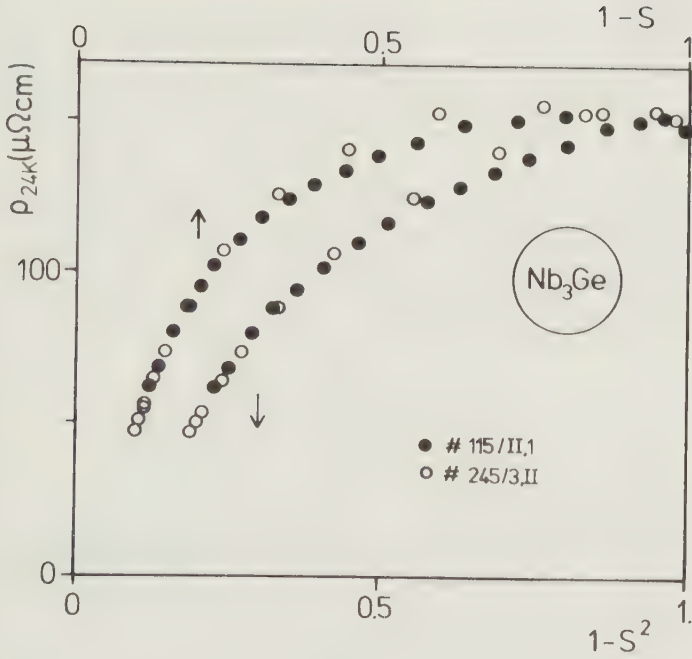


Abb. 92: ρ_{24K} (24K) für Nb_3Ge nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S als Funktion von $1-S$ (obere Kurve) und $1-S^2$ (untere Kurve).

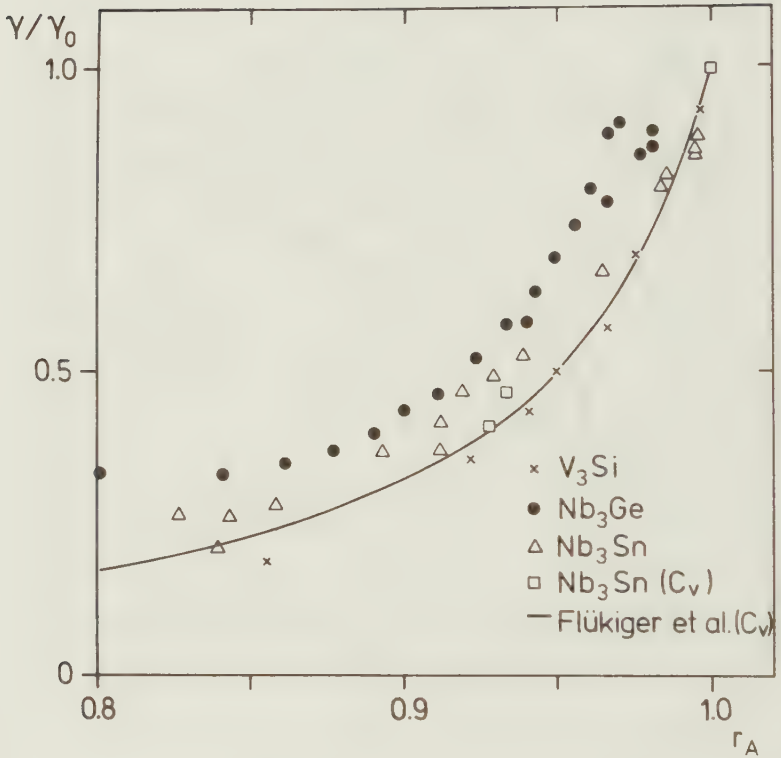


Abb. 93: γ/γ_0 als Funktion von r_A für V_3Si , Nb_3Sn und Nb_3Ge . Die durchgezogene Linie ist der von Flückiger (1978) angegebene Mittelwert über die Genfer Wärmekapazitätsdaten. Die beiden C_V -Werte für Nb_3Sn wurden ebenfalls von Flückiger(1978) und von Vieland und Wicklund (1968) angegeben. Alle übrigen Daten wurden aus den Erlanger Messungen von H_{c2}' , T_c und S_0 nach Tieftemperaturbestrahlung mit 20 MeV ^{32}S bestimmt.

Natürlich sind die oben gemachten Äußerungen sehr spekulativ und sollten z.B. durch Röntgen- oder Neutronendiffraktometrie untermauert werden.

Die Auftragung von $\mathcal{G}_0$ gegen $1-S^2$ (Abb. 92) zeigt nicht die an anderen ordnenden intermetallischen Systemen wie z.B. CuAu beobachtete lineare Abhängigkeit (vgl. Muto, Tagaki, 1955). Zum Vergleich ist in Abb. 92 auch $\mathcal{G}_0$ als Funktion von $1-S$ eingezeichnet. Auch hier findet man an für V_3Si und Nb_3Sn sehr ähnliche Resultate.

Die $\mathcal{J}$ -Änderung mit r_A (Abb. 93) spiegelt die totale Änderung von $\mathcal{J}$ mit T_c wieder: Auch hier findet man für Nb_3Ge trotz des auf $S \approx 1$ extrapolierten $\mathcal{J}_0$ -Wertes, eine deutliche Abweichung vom Verlauf des typischen Teils der "Genfer Zange" (Flükiger et al., 1978); dies unterstützt die Forderung nach einer größeren Änderung des Kopplungsmatrixelements $\langle I^2 \rangle$.

H3) Die Theorie von J. Appel

J. Appel (1976) untersuchte Lösungen der Elektron-Phonon-Vertexgleichung (s. Abschnitt G1)) in Wannier- d.h. Gitterplatz-Darstellung in lokaler Approximation. Resultat ist eine Bestimmungsgleichung für λ , die die Anordnung nächster Nachbarn der Atome explizit enthält:

$$\lambda = - \sum_{\alpha, \beta} \frac{N_{\alpha}(0) N_{\beta}(0)}{N(0)} \frac{\langle I^2 \rangle_{\alpha\beta}}{p_{\alpha} p_{\beta}} \quad (52)$$

$N_{\alpha\beta}(0), N(0)$: Von der Gitterplatzbesetzung abhängige partielle, bzw. totale Zustandsdichte an der Fermikante

$\langle I \rangle_{\alpha\beta}$: Von der Korrelation nächster Nachbarn abhängiges Elektron-Phonon-Kopplungsmatrixelement

p_{α}, p_{β} : Besetzungswahrscheinlichkeiten für α - und β -Gitterplätze.

Mit der Annahme, daß die Supraleitung nur von der Korrelation der A-Atome in den A-Ketten bestimmt wird, erhielt Appel:

$$\lambda(S) = \lambda(S=1) \left(\frac{S+3}{4} \right)^2 \frac{N(0)[S]}{N(0)[S=1]} \frac{\langle \omega^2 \rangle [S=1]}{\langle \omega^2 \rangle [S]}$$

Diese Annahme wurde bereits zur Analyse von Nb_3Sn mit der Theorie von Horsch und Rietschel eingesetzt. Eine Anwendung von Gleichung (55) unter der Annahme, daß $\langle \omega^2 \rangle$ konstant bleibt, befindet sich in Abb. 91. Die Änderung von λ relativ zum Startwert wurde dabei aus

$$\lambda(\tau_A) = -\frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4} + \left(\frac{\tau_A}{\tau_{A0}} \right)^2 \frac{\gamma(\tau_A)}{\gamma_0} \lambda_0 (1 + \lambda_0)}$$

τ_0 : Startwerte; $\mu^* = .13 = \text{const.}$

Die gemessenen γ -Werte wurden dazu benützt. Man erkennt, daß diese Theorie mit der beobachteten T_C -Abnahme als Funktion von S ziemlich gut übereinstimmt. Wie man aber der Diskussion des vorangegangenen Teils der Arbeit entnehmen kann, kann T_C von Nb_3Sn bedingt, T_C von V_3Si aber sicher nicht mit der Annahme $\lambda_{\text{A}}^2 \text{Nb}_3\text{Sn}(E_F)$ erklärt werden.

Nichtsdestoweniger ergibt sich hier eine Möglichkeit eine über $\lambda_{\text{Nb}_3\text{Sn}}(E_F)$ hinaus vorhandene λ -Änderung zu verstehen. Gegen das Kontaktmodell sind viele Einwände vorzubringen (Rietschel, 1978). Darüber hinaus führt die lokale Beschreibung der Supraleitung zu einer Frequenzabhängigkeit der Größe $\alpha^2(\omega) = \alpha^2_F(\omega)/F(\omega)$ wie $1/\omega$, eine nichtlokale Beschreibung der Wechselwirkung aber zu einer deutlich verschiedenen Frequenzabhängigkeit von α^2 . Eine genauere Untersuchung des Einflusses der Konfiguration nächster Nachbarn auf die supraleitende Sprungtemperatur wäre aber nicht zuletzt wegen der interessanten Nahordnungsphänomene supraleitender amorpher Verbindungen wünschenswert.

I) Schlußfolgerungen:

Die in den vorangegangenen Abschnitten der Teile D-H aus der Analyse der Meßdaten mit Hilfe verschiedener theoretischer Beschreibungen erhaltenen Ergebnisse werden hier nochmals in geschlossener Form dargestellt. Wie bereits mehrmals gesagt, sind die A15-Verbindungen viel zu kompliziert und insbesondere manche Erscheinungen viel zu wenig verstanden, um eine detaillierte theoretische Beschreibung in allen Fällen zuzulassen. Spekulative Annahmen lassen sich daher nicht immer ganz vermeiden. Ziel der durchgeführten Analysen war es jedoch, mit einem Minimum an "exotischen" Annahmen auszukommen und sonst gut bewährte Theorien (z.B. die Bloch-Boltzmann-Theorie des spezifischen Widerstands) so weit wie möglich beizubehalten.

Defektstruktur (Teil E)

T_C -Absenkung und Restwiderstandserhöhung sind für verschiedene Projektile im Rahmen des Kinchin-Pease Modells mit Hilfe der im Mittel pro Gitteratom beim Stoß übertragenen Energie normierbar. Da für diese Projektile die maximal übertragbare Energie T_m wesentlich größer als die Ionisationsenergie E_i war, konnte diese Skalierung durch das konstante Verhältnis von Verlagerungen zu Ersetzungen verstanden werden. Aus einem ausführlichen Vergleich der Literatur über die Defektstruktur von A15-Verbindungen resultierte folgender Vorschlag: Abgesehen von der projektilspezifischen heißen Zone um das Gebiet des primären Rückstoßatoms wird das gesamte Probenvolumen relativ schnell und relativ homogen hauptsächlich durch Platzwechseldefekte geschädigt.

Tiefemperaturwert und Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands (Teil F)

Aus der breiten Skala von Erklärungsmöglichkeiten sollten hier noch zwei wesentliche Punkte genannt werden:

1. Die phänomenologische Beschreibung von $\rho(T)$ mit Hilfe der Formel von Woodard und Cody kann die Temperaturabhängigkeit bis zu hohen Defekt-

konzentrationen sehr gut reproduzieren. Auch die Beschreibung mit einem s-d-Interbandstreuemodell führte zu guten Resultaten.

2. Die Sättigungsphänomene von ρ_0 und ρ_{th} stimmen jedoch mit so vielen anderen Übergangsmetallsystemen überein, daß die Interpretation der Ergebnisse mit Hilfe der nur bei A15-Verbindungen in dieser Form auftretenden und auch nicht einmal an allen A15-Materialien beobachteten Zustandsdichteanomalien unwahrscheinlich zu sein scheint. Allgemein ist die durch Bestrahlung bzw. Temperaturerhöhung bewirkte Widerstandsänderung durch einen kontinuierlichen Übergang ins sogenannte Mott-Regime mit schwacher Temperaturabhängigkeit von ρ und einer oberen Schranke für ρ_0 zu verstehen. Die beobachtete Leitfähigkeit in der Sättigung liegt weit über der sogenannten minimalen metallischen Leitfähigkeit für diese Systeme. Ein defektinduzierter Übergang zu lokalisierten Elektronenzuständen ist daher auszuschließen.

Folgerungen aus den Korrelationen $\rho/\rho_0 - T_c$, $T_c - \rho_0$ und $N_{bs}(E_F) - \rho_0$ mit Hilfe der verwendeten theoretischen Beschreibungen (Teil G).

Die Ergebnisse der Vergleiche zwischen Theorie und Experiment lassen sich in folgender Matrix zusammenfassen:

Grundvoraussetzung ist $\lambda \ll N_{bs}(E_F)$

Korrelation Material	$\rho/\rho_0 - T_c$	$T_c - \rho_0$	$N_{bs}(E_F) - \rho_0$
V_3Si	T_c wird überbestimmt (69)	T_c -Änderung wird wiedergegeben (84)	Exp. $N(E_F)$ -Änderung ist zu groß (88)
Nb_3Sn	T_c wird reproduziert (70)	T_c -Änderung wird rel. reproduziert (85)	Exp. $N(E_F)$ -Änderung w. reproduziert (89)
Nb_3Ge	T_c wird unterbestimmt (71)	T_c -Änderung wird unterbestimmt (86)	Exp. $N(E_F)$ -Änderung ist zu groß (90)

Die Nummern der zugehörigen Abbildungen sind in Klammern angegeben. Die jeweiligen Rechenverfahren sind in den zugehörigen Abschnitten des Teils G) genauer erläutert.

Zum besseren Verständnis der Voraussetzungen sei noch erwähnt:

- Spalte 1 der Matrix benützt die gemessenen γ -Werte
- Spalte 2 benützt $N_{bs}(E_F)$ aus den verbreiterten APW-Zustandsdichtefunktionen
- Spalte 3 bezeichnet den Vergleich zwischen experimentellen und theoretischen $N_{bs}(E_F)$ -Werten

Mögliche Folgerungen aus den Korrelationen sind:

- V_3Si scheint zusätzliche Renormierungseffekte zu zeigen, die mit Spinfluktuationen gedeutet werden können.
- Die Nb_3Sn -Korrelationen werden in allen drei Fällen zumindest relativ richtig wiedergegeben.
- Die geringe Änderung der elektronischen Zustandsdichte erfordert eine größere Variation des Elektron-Phonon-Kopplungsmatrixelements bei Nb_3Ge .

Die Dominanz der elektronischen Zustandsdichte als Ursache der außergewöhnlichen Supraleitungseigenschaften der A15-Verbindungen allein genügt sicher nicht, die beobachteten Erscheinungen zu deuten. Es erscheint wesentlich interessanter, den Ursachen des hier gefundenen Trends von hoher elektronischer Zustandsdichte, relativ schwacher Elektron-Phonon-Kopplung und großer Änderung von γ bei Fehlordnung bei V_3Si hin zu niedriger elektronischer Zustandsdichte, sehr starker Elektron-Phonon-Kopplung und relativ geringer Änderung von γ bei Fehlordnung bei Nb_3Ge genauer nachzugehen. Es erscheint müßig, nachzufragen ob nun hohe elektronische Zustandsdichten oder die durch die starke Elektron-Phonon-Kopplung bewirkten Gitterinstabilitäten günstiger für hohe Sprungtemperaturen sind. Im Sinne der hier erläuterten theoretischen Vorstellungen und der beobachteten Ergebnisse erscheint die Hochtemperatursupraleitung von A15-Verbindungen als kompliziertes Gleichgewicht zwischen den begrenzenden Faktoren: Gitterinstabilität (wegen der

starken Elektron-Phonon-Kopplung), Spinfluktuationen (wegen hohen elektronischen Zustandsdichte) oder der Lebensdauer verbreiterung (wegen des großen spezifischen Widerstands).

K) Zusammenfassung

Ausgangspunkt und Motivation dieser Arbeit sind in der Einleitung (Teil A) dargelegt: Thermische chemische oder bestrahlungsinduzierte Fehlordnung zerstört die guten Eigenschaften der A15-Hochtemperatursupraleiter; die Korrelationen zwischen supraleitenden und normalleitenden Parametern sind weitgehend unabhängig von der Defektart. Es erscheint daher möglich, über die Änderungen im geschädigten Zustand Aussagen über die Ursachen der Eigenschaften des ungestörten Materials treffen zu können. Die gegenüber V_3Si und Nb_3Sn noch relativ "neue" Verbindung Nb_3Ge steht dabei im Mittelpunkt des Interesses.

Teil B enthält einen Überblick über neuere Entwicklungen auf dem Gebiet der A15-Supraleiter. Ein Teil der zur Argumentation bei der Interpretation der Daten notwendigen Informationen wird hier bereitgestellt.

Meßverfahren, Meßwerterfassung, experimenteller Aufbau und die Kenndaten der Proben werden in Teil C bereitgestellt. Die Erlanger Methode der kombinierten Rückstreu- und Rückstoßanalysen mit Schwerionen wurde zur Charakterisierung der Proben eingesetzt. Die Genauigkeit der Meßdaten im Magnetfeld ist für viele der Aussagen dieser Arbeit entscheidend und wird daher in Verbindung mit der neuartigen, leistungsfähigen Meßmethode besonders ausführlich diskutiert.

Bei den hier beschriebenen Experimenten wurden A15- Nb_3Ge , Nb_3Sn und V_3Si bei $T \leq 30K$ an der Tieftemperaturbestrahlungsanlage des Erlanger Tandembeschleunigers mit 12.5 bzw. 25 MeV ^{16}O und 20 und 30 MeV ^{32}S bestrahlt. Als Funktion der Bestrahlungsdosis Φt bzw. der Haltezeit t_A eines isochronen Temperprogramms wurden die kritische Temperatur T_c , der spezifische Restwiderstand ρ_0 , die Steigung des oberen kritischen Magnetfelds $H_{c2}(T)$ bei T_c , $H'_{c2} = dH_{c2}/dT (T=T_c)$ und - nach Ausheilung bis zu Raumtemperatur - die Widerstands-Temperaturcharakteristik $\rho(T)$ und der Gitterparameter a_0 gemessen. Der Koeffizient γ der elektronischen spezifischen Wärme wurde aus T_c , ρ_0 und H'_{c2} bestimmt.

Aus der Fülle der experimentellen Ergebnisse sind vor allem folgende Beobachtungen hervorzuheben:

- Bei ähnlichem Ausmaß der T_C -Absenkung und der Erhöhung des spezifischen Restwiderstands mit der Bestrahlungsdosis sind ausgehend von V_3Si bis hin zu Nb_3Ge hohe Sprungtemperaturen des Ausgangsmaterials bei immer größeren S_0 -Werten möglich. Während bei V_3Si die T_C - S_0 -Korrelation linear verläuft, nimmt T_C vom Nb_3Sn erst oberhalb ca. $30\mu\Omega cm$ und T_C von Nb_3Ge erst oberhalb von ca. $50\mu\Omega cm$ merklich ab (s. S. 58 und 62).
- Bis auf den kleinen Anstieg bei niedrigen Bestrahlungsdosen sinkt $H_{C2}(0)$ gleichlaufend mit T_C (s. S. 69 und 70).
- Bis zum Hochdosisgrenzwert nimmt γ um Faktoren $\approx 6(V_3Si)$, $\approx 3.5(Nb_3Sn)$ und $\approx 2.7(Nb_3Ge)$ ab (s. S. 75-77).
- Ausheileneffekte beim Tempern bis zu Raumtemperatur sind gering. Hervorzuheben ist die Tatsache, daß der bei kleinen T_C -Absenkungen beobachtete Anstieg von T_C mit T_A (Abfall von S_0) sich in der Nähe des $T_C(\theta t)$ -Minimums umkehrt in einen Abfall von T_C mit T_A (Anstieg von S_0) (s. S. 78 und 80-82).
- Die T_C -Reduktion durch Bestrahlung ist von einer Gitterexpansion begleitet. Die relative Änderung nimmt von Nb_3Ge ($\approx 1\%$) zu V_3Si hin ab (s. S. 85).
- Der thermische Anteil des Widerstands nimmt mit zunehmender Schädigung ab, die Matthiessensche Regel wird also verletzt. Die Kurvenform von $S(T)$ bleibt bis zu hohem Fehlorderungsgrad erhalten. Der Hochdosis-sättigungswert von S_0 stimmt gut mit dem Hochtemperaturgrenzwert von $S(T)$ überein (s. S. 88).
- Bei hohen Bestrahlungsdosen durchläuft $T_C(\theta t)$ ein flaches Minimum und einen Wiederanstieg um 200-500 mK bei Nb_3Sn und Nb_3Ge . Während S_0 nach einem Maximum bei Nb_3Ge zusammen mit T_C in die Sättigung übergeht, wird der Restwiderstandsgrenzwert bei V_3Si und Nb_3Sn erst weit oberhalb der T_C -Sättigung erreicht. In diesem Bereich werden negative Temperaturkoeffizienten von $S(T)$ beobachtet. Ausheilverhalten und $S(T)$ der hochbestrahlten Proben sind mit dem kalt kondensierter, amorpher $Nb_{.75}Ge_{.25}$ -Schichten gut vergleichbar (s. S. 93).

Die wesentlichen Ergebnisse der Interpretation der Meßdaten und der Vergleiche mit Theorien sind im vorangegangenen Teil I zusammengefaßt. Dazu bleibt abschließend zu bemerken:

Die Unsicherheit der mikroskopischen Beschreibung der A15-Verbindungen hat eine Vielzahl von theoretischen Modellen hervorgebracht. Viele der sich sonst widersprechenden Theorien besitzen in Teilbereichen gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Hauptanliegen der Diskussion in der vorliegenden Arbeit war die Prüfung des Einflusses der elektronischen Zustandsdichte auf die Supraleitungseigenschaften der A15-Verbindungen. Wie schon der oben erwähnte Trend der γ -Änderung in den Experimenten zeigt, ist die Idee von der Dominanz der elektronischen Zustandsdichte allgemein nicht aufrecht zu erhalten. Die atomare Ordnung (s. Teil H) scheint ein wesentlich besserer "Ordnungsparameter" zu sein.

In der komplizierten Balance zwischen den durch die starke Elektron-Phonon-Wechselwirkung bzw. die hohe, stark energieabhängige elektronische Zustandsdichte bewirkten "Selbstbegrenzungseffekten" wie Gitterinstabilität, Lebensdauer verbreiterung von Strukturen in $N(E)$ oder paramagnetischen Spinfluktuationen scheinen A15-Verbindungen wie die hier betrachteten schon das Optimum darzustellen. Es ist schwierig sich vorzustellen, daß Sprungtemperaturen in dieser Kristallklasse den Wert von $\approx 23\text{K}$ von Nb_3Ge wesentlich übersteigen können.

Literaturverzeichnis

Übersichtsartikel und Konferenz-Proceedings:

Theorie der Supraleitung

- T1 : Schrieffer, J.R. (1964), Theory of Superconductivity, W.A. Benjamin Inc., New York und Amsterdam
- T2 : Gladstone, G. (1969), M.A. Jensen, J.R. Schrieffer, in Superconductivity, Bd. 2, Hg. R.D. Parks, Marcel Dekker, New York
- T3 : Keiter, H. (1977), in 8. Ferienkurs über Supraleitung XIII-1, KfA Jülich
- T4 : Allen, P.B. (1978), in Dynamical Properties for Solids III, Hg. G.K. Horton, A.A. Maradudin, North-Holland, Amsterdam, im Druck
- T5 : Allen, P.B. (1979), in Lecture Notes for the XVI Karpacz Winter School of Theoretical Physics, Karpacz, Poland, unveröffentlicht
- T6 : Allen, P.B. (1979), in Lecture Notes for the XVI Karpacz Winter School of Theoretical Physics, Karpacz, Poland, Hg. Springer Verlag in Lecture Notes in Physics

Transporteigenschaften

- TR1 : Bloch, F. (1928), Z. Physik 52, 555
- TR2 : Mott, N.F. (1964), Adv. Phys. 13, 325
- TR3 : Mott, N.F. (1971), E.A. Davis, in Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Clarendon Press, Oxford
- TR4 : Ioffe, A.F. (1960), A.R. Regel, in Progress in Semiconductors, Bd. 4, S. 238, Hg. A.F. Gibson, R.E. Burgess, F.A. Kröger, Heywood & Company LTD, London
- TR5 : Ziman, J.M. (1969), The Physics of Metals. 1. Electrons, University Press, Cambridge
- TR6 : Ziman, J.M. (1960), Electrons and Phonons, Clarendon Press, Oxford
- TR7 : Allen, P.B. (1978), Phys. Rev. B17, 3725
- TR8 : Allen, P.B. (1979), in C5
- TR9 : Jäckle, J. (1978), Einführung in die Transporttheorie, Vieweg, Braunschweig

A15-Verbindungen

- R1 : RCA Review XXV, Sept. 1964
- R2 : Klose, W. (1972), A. Müller, Festkörperprobleme XII, 599 Pergamon, New York
- R3 : Weger, M. (1973), I.B. Goldberg, Solid State Physics, Bd. 28, Hg. H. Ehrenreich, F. Seitz, D. Turnbull, 1
- R4 : Hein, R.A. (1973), in The Science and Technology of Superconductivity Bd. 1, Hg. W.D. Gregory, W.N. Mathews Jr., E.A. Edelsack. Plenum, New York, 333
- R5 : Testardi, L.R. (1973), in Physical Acoustics, Bd. 10, Hg. W.P. Mason, R.N. Thurston, 193
- R6 : Izyumov, Yu. A. (1974), Z. Kurmaev, Sov. Phys. Usp. 17, 356
- R7 : Dew Hughes, D. (1975), Cryogenics, Aug., 435
- R8 : Testardi, L.R. (1975), Rev. Mod. Phys. 47, 637
- R9 : Izyumov, Yu.A. (1976), Z. Kurmaev, Sov. Phys. Usp. 19, 26

Konferenz-Proceedings

- C1 : Superconductivity in d- and f-Band Metals I, Hg. D.H. Douglass, AIP-Conf.-Proc., Bd. 4 (1972)
- C2 : Superconductivity in d- and f-Band Metals II, Hg. D.H. Douglass, Plenum, New York, (1976)
- C3 : Radiation Effects on Superconductivity, Hg. B.S. Brown, H.C. Freyhardt, T.H. Blewitt, in J. Nucl. Mat. 72 (1978)
- C4 : 15th Int. Conf. on Low Temp. Physics, in J. Phys. C6, (1978)
- C5 : Superconductivity in d- and f-Band Metals III, San Diego, (1979), im Druck

- Abdou, M.A. (1978), in C3, S. 147
- Adrian, H. (1978), G. Ischenko, M. Lehmann, P. Müller, J. Less. Comm.-
Met. 62, 99
- Alekseevskii, N.E. (1976), E.P. Krasnoperov, T. Mydlarz, Phys. Stat.
Sol. (b) 76, 357
- Allen, P.B. (1975), R.C. Dynes, Phys. Rev. B12, 905
- Allen, P.B. (1976), J.C.K. Hui, W.E. Pickett, C.M. Varma, Z. Fisk,
Solid State Commun., 18, 1157
- Allen, P.B. (1978), Phys. Rev. B18, 5217; Phys. Rev. B17, 3725
- Allen, P.B. (1978a), s. T4
- Allen, P.B. (1979), in C5
- Allen, P.B. (1980), J.C.K. Hui, Z. Physik B37, 33
- Ambegaokar, V. (1969), Superconductivity, Hg. R.D. Parks, Marcel Dekker,
New York, 259
- Anderson, P.W. (1958), Phys. Rev. 109, 1492
- Appel, J. (1971), W. Kohn, Phys. Rev. B4, 2162
- Appel, J. (1976), Phys. Rev. B13, 3203
- Arko, A.J. (1978), D.H. Lowndes, F.A. Muller, L.W. Roeland, J. Wolfrat,
A.T. van Kessel, H.W. Myron, F.M. Mueller, G.W. Webb, Phys. Rev.
Lett. 40, 1590
- Arnold, G.B. (1978), Phys. Rev. B18, 1076
- Aronin, L.R. (1954), J. Appl. Phys. 25, 344
- Axe, J.D. (1973), G. Shirane, Phys. Rev. B8, 1965
- Bader, S.D. (1976), F.Y. Fradin, in C2, S. 567
- Bauer, H. (1975), E.J. Saur, D.G. Schweitzer, J. Low Temp. Phys. 19, 171
- Bergmann, G. (1976), Phys. Rep. 27, 159
- Bennemann, K.H. (1979), Proc. NATO Advanced Study Institute, Liquid and
Amorphous Metals, Zwiesel
- Bennemann, K.H. (1972), J.W. Garland, in C1, S. 103
- Besslein, B. (1975), G. Ischenko, S. Klaumünzer, P. Müller, H. Neumüller,
H. Adrian, Phys. Lett 53A, 49
- Besslein, B. (1976), G. Ischenko, Solid State Commun. 19, 867
- Besslein, B. (1976a), Dissertation, Phys. Inst. Universität Erlangen
- Bett, R. (1974), Cryogenics 14, 361
- Bhatt, R.N. (1976), W.L. McMillan, Phys. Rev. B14, 1007

- Bhatt, R.N. (1977), Phys. Rev. B16, 1915
- Bieger, J. (1978), Diplomarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen
- Bieger, J. (1979), G. Ischenko, H. Adrian, M. Lehmann, P. Müller,
L. Söldner, Proc. NATO Advanced Study Institute, Liquid and
Amorphous Metals, Zwiesel
- Birnboim, A. (1974), H. Gutfreund, Phys. Rev. B9, 139
- Birnboim, A. (1975), H. Gutfreund, Phys. Rev. B12, 2682
- Blaugher, R.D. (1969), R.E. Hein, J.E. Cox, R.M. Waterstraat, J. Low
Temp. Phys. 1, 539
- Blewitt, T.H. (1952), R.R. Coltman, Phys. Rev. 85, 354
- Bloch, F. (1928), s. TR1
- Bode, H.J. (1967), Y. Uzel, Phys. Lett. 24A, 141
- Bogner, G. (1980), Verh. DPG. (VI), 15, 428
- Bongi, G.H. (1976), J. Phys. F6, 1535
- Braun, H.F. (1978), E.J. Saur, J. Low. Temp. Phys. 33, 87
- Braun, H.F. (1978a), private Mitteilung
- Brown, G.S. (1977), L.R. Testardi, J.H. Wernick, A.B. Hallak, T.H. Geballe,
Solid State Commun. 23, 875
- Brown, B.S. (1978), R.C. Birtcher, R.T. Kampwirth, T.H. Blewitt, in
C3, S. 76
- Brückner, V. (1979), Diplomarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen
- Brückner, V. (1979a), G. Ischenko, F. Löffler, P. Müller, W. Schmidt,
W. Schubert, Verhandl. DPG (VI) 14, 290
- Bruning, H.A.C.M. (1967), Philips. Res. Rept. 22, 349
- Burbank, R.D. (1979), R.C. Dynes, J.M. Poate, J. Low Temp. Phys. 36, 573
- Butler, W.H. (1977), Phys. Rev. B15, 5267
- Chakraborty, B. (1978), P.B. Allen, Phys. Rev. B18, 5225
- Chakraborty, B. (1979), P.B. Allen, Phys. Rev. Lett. 42, 736
- Chin, G.Y. (1978), J.H. Wernick, T.H. Geballe, S. Malajan, S. Nakahara,
Appl. Phys. Lett. 33, 103
- Chu, W.K. (1973), J.W. Mayer, M.A. Nicolet, T.M. Buck, G. Amsel, F. Eisen,
Thin Solid Films 17, 1
- Clogston, A.M. (1961), V. Jacarino, Phys. Rev. 121, 1357
- Clogston, A.M. (1962), Phys. Rev. Lett. 9, 266
- Cohen, R.W. (1967), G.D. Cody, J.J. Halloran, Phys. Rev. Lett. 19, 840
- Cohen, M.L. (1979), in C5

- Cote, P.J. (1978), L.V. Meisel, Phys. Rev. Lett. 40, 1606
- Couach, M. (1978), J. Doulat, E. Bonjour, in C3, S. 114
- Cox, D.E. (1976), S. Moenlecke, A.R. Sweedler, L.R. Newkirk, F.A. Valencia in C2, S. 46'
- Cox, D.E. (1977), Solid State Commun. 23, 709
- Cox, D.E. (1978), J.A. Tarvin, Phys. Rev. B19, 22
- Cox, D.E. (1979), A.R. Sweedler, Phys. Rev. B19, 1664
- Cox, D.E. (1979), A.R. Sweedler, S. Moenlecke, L.R. Newkirk, F.A. Valencia, in C5
- Dew-Hughes, D. (1975), S. Moenlecke, F.J. Weiler, J. Nucl. Mater. 51, 100
- Drems, G.J. (1967), G.H. Vineyard, Radiation Effects in Solids, Interscience, New York
- Dingle, R.B. (1952), Proc. Roy. Soc., London, Ser. A 211, 517
- Dobrosaljevič, L. (1978), M. Kulič, J. Low Temp. Phys. 32, 505
- Edwards, S.F. (1966), Phil. Mag. 3, 1000
- Eisenmayer, E. (1977), A.T. Gossard, J.H. Werner, Phys. Rev. B16, 1910
- Eilenberger, G. (1967), V. Ambegaokar, Phys. Rev. 155, 352
- Eisenmayer, E. (1979), Theorie der Transport-Eigenschaften, 10. Vortragsreihe über Physik der Festkörper, KFA Jülich, Kap. A10
- Fähle, M. (1977), phys.stat.sol. (b) 84, 245
- Fähle, M. (1977a), phys.stat.sol. (b) 84, 54'
- Fähle, M. (1979), phys.stat.sol. (b) 92, K 127
- Fähle, M. (1978), H. Kronmüller, in C3, 249
- Famell, W.S. (1976), F. Schottky, S. Benkel, G.W. Beardsley, Solid State Commun. 31, 45'
- Famell, W.S. (1977), B.S. Chen, Phys. Rev. Lett. 38, 158
- Feder, R. (1971), B.S. Benkel, J. Applied Crystallography 3, 372
- Feder, R. (1967), P.J. Hensbergen, in Superconductivity, Phys. & C Parks, Marcel Dekker Inc., New York
- Fischer, D. (1976), in C2, S. 175
- Fischer, D. (1976), Appl. Phys. 16, 125
- Fisk, Z. (1973), A.L. Lawson, Solid State Commun. 15, 277
- Fisk, Z. (1976), G.W. Webb, Phys. Rev. Lett. 36, 1064
- Flückiger, R. (1976), J.L. Schauder, F. Trüben, J. Less Comm. Met. 57, 263

- Flükiger, R. (1977), J.L. Jorda, Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics, NBS-Report, Gaithersburg
- Flükiger, R. (1978), A. Junod, P. Spitzli, J. Muller, Long Range Effects on typical Al5-Compounds, preprint, Institut de Physique de la Matière Condensée, Universität Genf
- Flükiger, R. (1979), S. Foner, E.J. McNiff Jr., in C5
- Flükiger, R. (1979a), S. Foner, E.J. McNiff, B.B. Schwartz, J. Magnetic Mat. 11, 186
- Foner, S. (1974), J.R. Gavalier, M.A. Janocko, Phys. Lett. 47A, 485
- Foner, S. (1976), in C2, S. 161
- Foner, S. (1976), E.J. McNiff Jr., Phys. Lett 58A, 318
- Fradin, F.Y. (1974), T.D. Williamson, Phys. Rev. B10, 2803
- Fradin, F.Y. (1976), G.S. Knapp, S.D. Bader, G. Cinader, C.W. Kimball, in C2, S. 297
- Gabler, F. (1976), Zulassungsarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen
- Gavalier, J.R. (1973), Appl. Phys. Lett. 23, 480
- Gavalier, J.R. (1976), J.W. Miller, B.R. Appleton, Appl. Phys. Lett. 28, 237
- Geller, S. (1956), Acta Cryst. 9, 885
- Ghosh, A.K. (1979), in C5; siehe auch Ghosh, A.K. (1978), M. Gurvitch, H. Wiesmann, Myron Strongin, Phys. Rev. B18, 6116
- Gladstone, G. (1969), M.A. Jensen, J.R. Schrieffer, s. T2
- Glass, J.C. (1978), private Mitteilung
- Golovashkin, A.I. (1977), JETP Lett. 26, 74
- Gomersall, I.R. (1974), B.L. Gyorffy, Phys. Rev. Lett. 33, 1286
- Goodman, B.B. (1962), IBM J. Res. Develop. 6, 63
- Gorkov, L.P. (1959), Sov. Phys. JETP 9, 1364
- Gorkov, L.P. (1960), Soviet Phys. JETP 10, 998
- Gorkov, L.P. (1976), O.N. Dorokhov, Solid State Commun. 19, 1107
- Gorkov, L.P. (1976a), O.N. Dorokhov, Sov. Phys. JETP 44, 1014
- Gorkov, L.P. (1976b), O.N. Dorokhov, J. Low Temp. Phys. 22, 1
- Gorkov, L.P. (1977), Reinstoffprobleme V, S. 63, Akademie Verlag, Berlin
- Gozdkowski, W. (1963), Phys. Stat. Sol. 3, 910
- Guha, A. (1978), M.P. Sarachik, L.W. Smith, L.R. Testardi, Phys. Rev. B18, 9
- Gurvitch, M. (1977), A.K. Ghosh, C.L. Snead Jr., M. Strongin, Phys. Rev. Lett 39, 1102

- Bumiton, W. (1979), et al., in CS
 Gurney, R. (1979), in CS, S. 29
- Hase, E.L. (1977), M. Conrad, KfK-Report KfK 2536, S. 126
- Hase, E.L. (1979), KfK Report 2670, S. 100
- Hase, E.L. (1979), T.J. Knudsen, J. Smithey, KfK Report 2681, S. 114
- Hase, E.L. (1982), Verhandl. DPG VI, 15, S. 430
- Hase, E.L. (1982), T.J. Knudsen, J. Meyer, Kern. DPG, VI, 15, 430
- Hausman, R.W. (1978), E.J. Sam, J. Low Temp. Phys. 30, 665
- Hofel, E. (1972), Diplomarbeit, Phys. Inst. Uni Erlangen
- Hoke, R.R. (1967), Phys. Rev. 155, 556
- Homano, K. (1975), T. A. Gendall, J. S. Salas, J. Less. Comm. Met. 32, 59
- Homano, K. (1975), IEEE Transactions on Magnetics, vol. Mag-11, 221
- Hosok, J.J. (1965), Modern Description of Mg, Sn, in Metallurgy of Advanced Electronic Materials, G.E. Brock Ed., Interscience, New York
- Hunter, J.W. (1975), T. A. Gendall, J. S. Newkirk, F. A. Valencia, J. Less Comm. Met. 43, 5
- Huttmann, W. (1971), Solid State Theory, McGraw-Hill, New York
- Huttmann, W. (1974), F. Konarski, Report KfK 2683, Institut für Technische Physik, KfK Karlsruhe
- Jensen, R.H. (1977), R. Kalish, Phys. Rev. B16, 1799
- Kilbomard, S. (1977), H. Winters, H. Pfister, K. Schmitzke, J. Appl. IEEE Trans. MAG-13, 491
- Ko, X.W. (1978), W.E. Pickett, W.L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 41, 382
- Ko, X.W. (1979), W.L. Cohen, W.E. Pickett, Phys. Rev. Lett. 41, 315
- Ko, X.W. (1979), W.E. Pickett, W.L. Cohen, Phys. Rev. B19, 1751
- Kohn, W. (1975), S. Hohen, A. Jorjmann, Solid State Comm. 19, 699
- Kolstein, T.D. (1964), Ann. Phys. (N.Y.) 29, 410
- Korfield, J.J. (1969), Phys. Rev. 186, 443
- Korfield, J.J. (1972), in CS, 553
- Korsch, P. (1976), Solid State Comm. 18, 27
- Korsch, P. (1976a), Dissertation, Universität Karlsruhe
- Korsch, P. (1977), H. Rietschel, Z. Phys. B27, 153
- Huang, S.Z. (1979), C.W. Chu, C.S. Ting, Phys. Rev. B20, 2971
- Mull, C.K. (1972), R.D. Blaugher, in CS, 1
- Ormy, Y. (1980), Phys. Rev. Lett. 44, 469

- Ioffe, A.F. (1960), A.R. Regel, S. TR4
- Ischenko, G. (1972), H. Mayer, H. Voit, B. Besslein, E. Haindl,
Z. Physik 256, 176
- Ischenko, G. (1977), Untersuchungen mit Schwerionen an Supraleitern und
Grenzflächen, Physik in unserer Zeit 8, 48
- Ischenko, G. (1977a), H. Adrian, S. Klaumünzer, M. Lehmann, P. Müller,
H. Neumüller, W. Szymczak, Phys. Rev. Lett. 39, 43
- Ischenko, G. (1978), S. Klaumünzer, H. Neumüller, H. Adrian, P. Müller.
in C3. S. 212
- Jäckle, J. (1978), TR9
- Jansen, H.J.F. (1980), D.S. Bondreaux, H. Snijders, Phys. Rev. B21, 2274
- Jarlborg, T. (1979), J. Phys. F9, 283
- Jenkins, M.L. (1976), K.-H. Katerbau, M. Wilkens, Phil. Mag. 34, 1141
- Jenkins, M.L. (1979), N.G. Norton, C.A. English, Phil. Mag. A40, 131
- Johnson, W.L. (1976), C.C. Tsuei, Phys. Rev. B13, 4827
- Junod, A. (1976), R. Flükiger, A. Treyvaud, J. Muller, Solid State
Commun. 19, 265
- Junod, A. (1978), J. Phys. F8, 1891
- Karakozov, A.E. (1976), E.G. Maksimov, S.A. Mashkov, Sov. Phys. JETP 41,
971
- Karkin, E.E. (1976), V.E. Arkhipov, B.N. Goshchitski, E.P. Romanov,
S.K. Sidorov, Phys. Stat. Sol. (a) 38, 433
- Karkin, A.E. (1979), V.E. Arkhipov, V.A. Marchenko, B.N. Goshchitski ,
phys. stat. sol. (a) 54, K 53
- Kaufmann, R. (1978), O. Meyer, in KfK-Report 2670, 89 und 91
- Kerker (1974), K.H. Bennemann, Solid State Commun. 15, 29
- Kinchin, G.H. (1955), R.S. Pease, J. Nucl. Energy 1, 200
- Kinchin, G.H. (1955a), R.S. Pease, Rept. Progr. in Phys. 18, 1
- Kirk, M.A. (1975), T.H. Blewitt, T.L. Scott, Fundamental Aspects of
Radiation Damage in Metals, Hg. M.T. Robinson, F.W. Young, Conf-
751006-P1, 152
- Kirk, M.A. (1977), T.H. Blewitt, T.L. Scott, Phys. Rev. B15, 2914
- Kiwi, M. (1978), R. Ramirez, M.J. Zuckermann, Solid State Commun. 26, 497
- Klaumünzer, S. (1978), Dissertation, Physikalisches Institut, Universität
Erlangen

- Klein, S.M. (1976), D.A. Papaconstantopoulos, V.J. Raven, in 21, S. 399
- Klein, S.M. (1978), V.J. Raven, D.A. Papaconstantopoulos, V.J. Mattheis, Phys. Rev. B18, 6411
- Klein, S.M. (1979), V.J. Raven, D.A. Papaconstantopoulos, Phys. Rev. Lett. 42, 530
- Klein, S.M. (1979), D.A. Papaconstantopoulos, V.J. Raven, ib.
- Kneiss, S.S. (1978), S.D. Soren, H.K. Culbert, H.R. Knauss, T.J. Klitzner, Phys. Rev. B19, 433*
- Knapp, G.S. (1978), J. Less. Comm. Met. 60, 127
- Knapp, G.S. (1979), et al., in 25
- Kosinski, S.G. (1980), Phys. Lett. 76A, 160
- Kunien, J.J. (1968), E. Buchler, F.S. Hay, J. Mattheis, Phys. Rev. Lett. 6, 89
- Kurien, H. (1970), A.A. Marzouk, Phys. Lett. vol. 31, 94, 153
- Kurmayev, I.I. (1977), S.A. Nemchenov, A.P. Solov'ev, V. V. Fedotkin, Fiz. metal. metalloved. 33, 578
- Langer, J.S. (1966), T. Neal, Phys. Rev. Lett. 16, 904
- Labbe, J. (1966), J. Friedel, J. Phys. 27, 153
- Labbe, J. (1967), S. Schmida, J. Friedel, Phys. Rev. Lett. 9, 1039
- Labbe, J. (1970), E.C. van Reuth, Phys. Rev. Lett. 24, 1252
- Laves, F. (1968), Theory of Alloy Phases, S. 124, Am. Soc. Metals, Cleveland
- Lehmann, M. (1978, 1979), Teil der Dissertation von M. Lehmann
- Lehmann, M. (1980), G. Stamm, I. Schenkel, H. Krenn, J. Eger, A. Müller, J. Neilsen, L. Schärer, G. Linker, J. Meyer, Verhandl. 204 197, 15, 432
- Lie, S.G. (1978), J.M. Daams, J.P. Carotte, in 24, S. 26-468
- Linker, G. (1980), O. Meyer, J. Low Temp. Phys. 35, 74*
- Luhman, T. (1976), A.R. Sweedler, Phys. Lett. 58A, 335
- Lustfeld, H. (1975), Solid State Commun. 17, 43*
- Lustfeld, H. (1977), S. Kienle, über Störleitung, 894 Z. Naturf., 1977
- Lutz, H. (1978), S. Kienle, W. Gumbel, A. Solana, J.J. Kammerer, M. Strongin, in 21, S. 535
- Machida, T.S. (1978), S.D. Wang, J. Phys. Chem. Solids 39, 555
- Mattheis, S. (1967), B.W. Batterman, Phys. Lett. 24A, 175

- Manuel, A.A. (1979), S. Samoilov, R. Sachot, P. Descouts, M. Peter, Solid State Commun. 31, 955
- Marchenko, V.A. (1973), Sov. Phys. Solid State 15, 1261
- Mattheiss, L.F. (1965), Phys. Rev. 138, A 112
- Mattheiss, L.F. (1975), Phys. Rev. B12, 2161
- Mattheiss, L.F. (1978), L.R. Testardi, W.W. Yao, Phys. Rev. B17, 4640
- Mattheiss, L.F. (1979), L.R. Testardi, Phys. Rev. B20, 2196
- Mayer, J.W. (1974) K.N. Tu, J. Vac. Sci. Techn. 11, 86
- McKnight, S.W. (1979), B.I. Bean, S. Perkowitz, Phys. Rev. B19, 1437
- McMillan, W.L. (1968), Phys. Rev. 167, 331
- McMillan, W.L. (1969), J.M. Rowell, Superconductivity, Hg. R.D. Parks, Marcel Dekker, New York, 561
- Meisel, L.V. (1979), P.J. Cote, Phys. Rev. B19, 4514
- Meyer, O. (1974), H. Mann, E. Phrilingos, Applications of Ion Beams to Solids, S. 15, Hrsg. S.T. Picraux, E.P. ErNisse, F.L. Vook, Plenum Press, New York
- Meyer, O. (1977), B. Seeber, Solid. State Commun. 22, 603
- Meyer, O. (1978), R. Smithey, KfK Report 2670, S. 94
- Meyer, O. (1978) KfK Report 2670, S. 88
- Meyer, O. (1978a), in C3, 182
- Meyer, O. (1980), G. Linker, J. Low Temp. Phys. 38, 747
- Milewits, M. (1976), S.J. Williamson, H. Taub., Phys. Rev. B13, 5199
- Mitchell, T.E. (1975), G. Das, E.A. Kenik, Fundamental Aspects of Radiation Damage in Metals, Bd. 1, Hg. M.T. Robinson, F.W. Young, Conf.-751006-P1, 73
- Mooij, J.H. (1973), phys. stat. sol. (a) 17, 521
- Moore, D.F. (1979), R.B. Zubeck, J.M. Rowell, M.R. Beasley, Phys. Rev. B20, 2721
- Mott, N.F. (1936), H. Jones, Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford University Press, 326
- Mott, N.F. (1967), Advances in Physics, 16, 49
- Mott, N.F. (1971), E.A. Davis, TR3
- Mott, N.F. (1978), Rev. Mod. Phys. 50, 203
- Mühlschlegel, B. (1959), Z. Physik 155, 313
- Murkherjee, M.N. (1978), J. Baixeras, Phys. Lett. 68A, 375

- Müller, P. (1974), Diplomarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen
- Müller, P. (1974), T. Schlurick, H.-J. Trebst, Jahresbericht des Phys. Inst. Uni Erlangen, S. 349
- Müller, P. (1975), G. Ischenko, Verhandl. DPG (VI) 10, 578
- Müller, P. (1976), G. Ischenko, J. Appl. Phys. 47, 2811
- Müller, P. (1976a), G. Ischenko, F. Gabler, in Ion Beam Surface Layer Analysis, Hg. O. Meyer, G. Linker, F. Käppeler, Plenum Press, New York
- Müller, P. (1976b) T. Schlurick, P. Urbainsky, Jahresbericht des Phys. Inst. Univ. Erlangen, S. 104
- Müller, P. (1978), H. Adrian, G. Ischenko, H.F. Braun in C4, S. 387
- Müller, P. (1978a), W. Szymczak, G. Ischenko, Nucl. Instrum. and Meth. 149, 239
- Müller, P. (1978b), G. Ischenko, H. Adrian, J. Bieger, M. Lehmann, Arbeitstreffen des Verbundes 4003, Stuttgart, S. 119
- Müller, P. (1978c), W. Schmidt, H.-J. Trebst, Jahresbericht des Phys. Inst. Univ. Erlangen, S. 159
- Müller, P. (1979), G. Ischenko, H. Adrian, J. Bieger, M. Lehmann, E.L. Haase, in C5
- Müller, P. (1979a), G. Ischenko, H. Adrian, J. Bieger, M. Lehmann, Verhandl. DPG (VI) 14, 418
- Müller, P. (1979b), G. Ischenko, H. Adrian, J. Bieger, M. Lehmann, Arbeitstreffen der Verb. 4002 und 4003, Bamberg, S. 106
- Müller, P. (1980), G. Saemann-Ischenko, H. Adrian, J. Bieger, M. Lehmann, C. Nölscher, W. Rösner, L. Söldner, Verhandl. DPG (VI) 15, 432
- Muto, T. (1955), Y. Tagaki, in Solid State Physics, Hg. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York, Bd 1, S. 193
- Nakayama, I. (1978), T. Tsuneto, Progr. Theor. Phys. 59, 1418
- Neumüller, H. (1978), Dissertation, Physikalisches Institut, Universität Erlangen
- Nevitt, M.V. (1958), Trans. A.I.M.E. 212, 350
- Nikulín, Yu. M. (1976), V.E. Arkhipov, B.N. Goshchitskii, A.E. Karkin, S.K. Sidorov, T.A. Ugoľniko a, Fizika Metallov I Metallovedenie 41, 202
- Nölscher, C. (1980), Diplomarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen

- Noolandi, J. (1977); L.R. Testardi, Phys. Rev. B15, 5462
- Northcliffe, L.C. (1970), R.F. Schilling, Nucl. Data A7, 233
- Nücker, N. (1978), W. Reichardt, KfK Report 2670, S. 9
- Orlando, T.P. (1979), E.J. McNiff, S. Foner, M.R. Beasley, Phys. Rev. B19, 4545
- Pan, V.M. (1975), V.G. Prokhorov, Fiz Met. Met. 40, 920
- Pande, C.S. (1977), Solid State Commun. 24, 241
- Pande, C.S. (1978), R. Viswanathan, Solid State Commun. 26, 893
- Pande, C.S. (1979), phys. stat. sol. (a) 52, 687
- Papaconstantopoulos, D.A. (1977), C.L. Boyer, B.M. Klein, A.R. Williams, V.L. Moruzzi, J.F. Janak, Phys. Rev. B15, 4221
- Pauling, L. (1945), The Nature of the Chemical Bond, Cornell University Press, Ithaca N.Y.
- Pfister, H. (1965), Z. Naturforschung 20a, 1059
- Pflüger, J. (1979), private Mitteilung
- Pflüger, J. (1979), O. Meyer, Solid State Commun. 32, 1143
- v. Philipsborn, H. (1964), Dissertation, Universität Zürich
- Pickett, W.E. (1979), K.M. Ho, M.L. Cohen, Phys. Rev. B19, 1734
- Pinski, F.J. (1978), P.B. Allen, W.H. Butler, Phys. Rev. Lett 41, 431
- Pippard, A.B. (1955), Phil. Mag. 41, 1104
- Poate, J.M. (1975), L.R. Testardi, A.R. Storm, W.M. Augustyniak, Phys. Rev. Lett. 35, 1290
- Poate J.M. (1976), R.C. Dynes, L.R. Testardi, R.H. Hammond, Phys. Rev. Lett. 37, 1308
- Poate, J.M. (1976a), R.C. Dynes, L.R. Testardi, R.H. Hammond, in C2, 489
- Rainer, D. (1969), Sommerschule Supraleitung, Steibis (Allgäu)
- Rainer, D. (1973), G. Bergmann, U. Eckhart, Phys. Rev. B8, 5324
- Rainer, D. (1973), Phys. Rev. B8, 5324
- Rainer, D. (1974), G. Bergmann, J. Low Temp. Phys. 14, 501
- Rehwald, W. (1972), M. Rayl, R.W. Cohen, G.D. Cody, Phys. Rev. B6, 363
- van Reuth, E.L. (1967), N. Poulis, Phys. Lett. 25A, 390
- Rietschel, H. (1975), Z. Phys. B22, 133
- Rietschel, H. (1978), Z. Phys. B30, 271
- Rietschel, H. (1979), H. Winter, Phys. Rev. Lett. 43, 1256
- Rietschel, H. (1980), H. Winter, W. Reichardt, Preprint, KfK Karlsruhe
- Rietschel, H. (1980), private Mitteilung
- Riley, J. (1976), J. Azoulay, L. Ley, Solid State Commun. 19, 993
- Roberts, B.W. (1976), J. Phys. Chem. Ref. Data 5, 581

- Rogowski, D.A. (1976), R. Roy, J. Applied Physics, 47, 4635
- Rowell, J.M. (1969), W.L. McMillan, Superconductivity, Hg. R.D. Parks, Marcel Dekker, New York, S. 561
- Saint-James, D. (1969), E.J. Thomas, G. Sarma, in Type II Superconductivity, Pergamon Press, Oxford
- Sarachik, M.P. (1963), G.E. Smith, J.H. Wernick, Can. J. Phys. 41, 1542
- Savitskij, E.M. (1977), Y.U.V. Efimov, G.G. Muchin, N.D. Koslova, B.M. Mikhailov, Reinststoffprobleme V, S. 491, Akademie-Verlag, Berlin
- Sham, L.J. (1963), in Solid State Physics, Hg. F. Seitz, D. Turnbull, Bd. 15, Academic Press, New York
- Shen, L.Y.L. (1972), Phys. Rev. Lett. 29, 1082
- Shirane, G. (1971), J.D. Axe, Phys. Rev. B4, 2957
- Shirane, G. (1971a), J.D. Axe, Solid State Commun. 9, 397
- Shirane, G. (1978), J.D. Axe, Phys. Rev. B18, 3742
- Snead, C.L. (1980), M. Suenaga, Appl. Phys. Lett. 36, 474
- Söldner, L. (1980), Diplomarbeit, Phys. Inst., Universität Erlangen
- Söll, M. (1976), K. Böning, H. Bauer, J. Low Temp. Phys. 24, 631
- Söll, M. (1978), in C3, S. 122
- Somekh, R. (1974), J. Phys. F5, 713
- Sweedler, A.R. (1974), D.G. Schweitzer, G.W. Webb, Phys. Rev. Lett. 33, 168
- Sweedler, A.R. (1976), C.L. Sneed, Jr., L. Newkirk, F. Valencia, T.H. Geballe, P.H. Schwall, B.T. Matthias, E. Corenzwit, Int. Conf. of Rad. Effects and Tritium Technology for Fusion Reactors (Gatlinburg), Bd. III, S. 422
- Sweedler, A.R. (1978), D.E. Cox, S. Moehlecke, in C3, S.50
- Szymczak, W. (1977), Diplomarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen
- Schawer, J. (1973), Diplomarbeit, Inst. Angew. Phys. Univ. Gießen
- Schick Tanz, S. (1978), R. Kaiser, W. Spengler, B. Seeber, Solid State Commun. 28, 935
- Schlurick, T. (1976), Dissertation, Phys. Inst. Universität Erlangen
- Schuster, H. (1971), Dissertation Univ. Saarbrücken
- Schweiß, B.P. (1976), B. Renker, E. Schneider, W. Reichardt, in C2, S. 189
- Staudenmann, J.L. (1976), P. Coppens, J. Muller, Solid State Commun. 19, 29

- Staudenmann, J.L. (1977), Solid State Commun. 23, 121
- Staudenmann, J.L. (1978), Solid State Commun. 26, 461
- Staudenmann, J.L. (1979), L.R. Testardi, Phys. Rev. Lett. 43, 40
- Stewart, G.R. (1978), L.R. Newkirk, F.A. Valencia, Solid State Commun. 26, 417
- Stewart, G.R. (1979), L.R. Newkirk, F.A. Valencia, Phys. Rev. B20, 3647
- Tarutani, Y. (1974), M. Kudo, S. Taguchi, Proceedings of ICEC5, Tokio
- Tarutani, Y. (1977), M. Kudo, J. Less Comm. Met. 55, 221
- Testardi, L.R. (1975), R.L. Meek, J.M. Poate, W.A. Royer, A.R. Storm, J.H. Wernick, Phys. Rev. B11, 4304
- Testardi, L.R. (1976), J.M. Poate, H.J. Levinstein, Phys. Rev. Lett. 37, 637
- Testardi, L.R. (1977), Cryogenics Heft 2, 67
- Testardi, L.R. (1977a), J.M. Poate, H.J. Levinstein, Phys. Rev. B15, 2570
- Testardi, L.R. (1977b), J.M. Poate, Phys. Lett. 64A, 117
- Testardi, L.R. (1977c), T. Wakiyama, W.A. Royer, J. Appl. Phys. 48, 2055
- Testardi, L.R. (1977d), Ferroelectrics 16, 181
- Testardi, L.R. (1977e), J.M. Poate, W. Weber, W.M. Augustyniak, J.H. Barrett, Phys. Rev. Lett. 39, 716
- Testardi, L.R. (1978), L.F. Mattheiss, Phys. Rev. Lett. 41, 1612
- Thouless, D.J. (1974), Phys. Reports 13, 93
- Ting, C.S. (1979), T.M. Snyder, S.J. Williamson, J. Low Temp. Phys. 36, 531
- Tschedanoff, B. (1976), Zulassungsarbeit, Phys. Inst. Univ. Erlangen
- Tsuei, C.C. (1977), W.L. Johnson, R.B. Laibowitz, J.M. Viggiano, Solid State Commun. 24, 615
- Tsuei, C.C. (1978), Solid. State Commun. 27, 691
- Tsuei, C.C. (1978a), Phys. Rev. B18, 6385
- Tsuei, C.C. (1978), S. von Molnar, J.M. Coey, Phys. Rev. Lett. 41, 664
- Tsuei, C.C. (1979), private Mitteilung
- Tsuei, C.C. (1979a), Verhandl. DPG (VI), 14, 373
- Tsuei, C.C. (1979), P. Müller, private Mitteilung
- Tüttö, I. (1979), L.M. Khan, J. Ruvalds, Phys. Rev. B20, 952
- Urbainsky, P. (1977), Diplomarbeit, Phys. Inst. Universität Erlangen
- Varma, C.M. (1976), R.C. Dynes, in C2, 507

- Varma, C.M. (1979), E.J. Blount, P. Vashishta, W. Weber, Phys. Rev. B19, 6130
- Verkhovskiy, S.V. (1975), A.P. Stepanov, A.K. Shtol'ts, Fiz. Metal. metalloved. 40, 529
- Vieland, L.J. (1968), A.W. Wicklund, Phys. Rev. 166, 424
- Visscher, W.M. (1978), Phys. Rev. B17, 598
- Viswanathan, R. (1978), R. Caton, C.S. Pande, J. Low Temp. Phys. 30, 503
- Viswanathan, R. (1978), R. Caton, Phys. Rev. B18, 15
- Viswanathan, R. (1978a), R. Caton, C.S. Pande, Phys. Rev. Lett 41, 906
- Viswanathan, R. (1978b), R. Caton in C4, 385
- Voronova, I. V. (1978), N.N. Mihailov, G.V. Sotnikov, V.J. Zaikin, in C3, S. 129
- Wang, F.E. (1974), J. Phys. Chem. Solids, 35, 273
- Wang, F.E. J.R. Holden (1975), Solid State Commun. 17, 225
- Wang, F.E. (1977), Solid State Commun. 23, 803
- Weber, W. (1979), in C5
- Webb, G.W. (1977a), S. Moehlecke, A.R. Sweedler, Mat. Res. Bull. 12, 657
- Webb, G.W. (1977), Z. Fisk, J.J. Engelhardt, S.D. Bader, Phys. Rev. B15, 2624
- Webb, G.W. (1979), private Mitteilung
- Weger, M. (1973), I.B. Goldberg, s. R3
- Weißkopf, V. (1930), E. Wigner, Z. Phys. 61, 18
- Werthamer, N.R. (1969), in Superconductivity, S. 321, Hrsg. R.D. Parks, Marcel Dekker, New York
- White, R.M. (1979), T.H. Geballe, Long Range Order in Solids, Solid State Physics, Supplement 15, Hrsg. H. Ehrenreich, F. Seitz, B. Turnbull, Academic Press, New York
- Wiesinger, H.D. (1976), phys. stat. sol. a36, 61
- Wiesinger, H.D. (1977), phys. stat. sol. a41, 465
- Wiesmann, H. (1977), M. Gurvitch, H. Lutz, A. Ghosh, B. Schwarz, M. Strongin, P.B. Allen, J.W. Halley, Phys. Rev. Lett. 38, 782
- Wiesmann, H. (1978), M. Gurvitch, A.K. Ghosh, H. Lutz, K.W. Jones, A.N. Goland, M. Strongin, J. Low Temp. Phys. 30, 513
- Wilkens, M. (1980), private Mitteilung
- Williamson, S.J. (1976), M. Milewits, in C2, S. 551
- Wilson, A.H. (1936), The Theory of Metals, University Press, Cambridge

- Wipf, H. (1978), M.V. Klein, B.S.Chandrasekhar, T.H. Geballe, J.H. Wernick,
Phys. Rev. Lett. 41, 1752
- Wolf, E.L. (1979), J. Zasadzinski, G.B. Arnold, D.F. Moore, J.M. Rowell,
M.R. Beasley, Preprint, Stanford University
- Wood(w)ard, D.W. (1964). G.D. Cody, Phys. Rev. 136, A166 und RCA Rev. 25,
405
- Wu, C.T. (1977), L. Kammerdiner, H.L. Luo. Appl. Phys. Lett 30, 543
- Yao, W.W. (1978), S. Schnatterly, zitiert nach Mattheiss et al. (1978),
(unveröffentlichte Daten)
- Zasadzinski, J. (1979), et al., in C5
- Ziegler, J.F. (1976), R.F. Lever, J.K. Hirvonen, Ion Beam Surface Layer
Analysis, Bd 1, Hg. O. Meyer, E. Linker, F. Käppeler, Plenum, New
York, 163
- Ziman, J.M. (1960), in TR6

Widmung

Für nahezu 8 Jahre gedeihlicher Zusammenarbeit schulde ich Prof. G. Saemann-Ischenko großen Dank. Seine fortwährende Diskussionsbereitschaft, seine Unterstützung auch zunächst abwegig erscheinender Ideen und der große Freiraum, den er mir gewährte, haben meine Arbeit sehr gefördert.

Durch großzügiges Bereitstellen von Proben und Unterstützung bei deren Charakterisierung haben Dr. H.F. Braun, Institut für Angewandte Physik der Universität Gießen und Dr. E.L. Haase, Dr. G. Linker und Dr. O. Meyer, Institut für Angewandte Kernphysik der KfK Karlsruhe, einen großen Anteil am Gelingen dieser Arbeit.

Prof. H. Rietschel, KfK Karlsruhe, hat in mehreren Diskussionen viel zur Klärung von Fragen aus der Theorie der Supraleitung beigetragen. Dr. P. Horsch, MPI für Festkörperforschung, Stuttgart, danke ich sehr für das Überlassen seines Computerprogramms zur T_C -Berechnung und die gut brauchbare, ausführliche Beschreibung des Verfahrens.

Prof. P.B. Allen, State University of New York at Stony Brook, hat mir seine Vorstellungen über den spezifischen Widerstand von Al₅-Verbindungen ausführlich erklärt und mit mehreren Vorabdrucken viel zu meinem aktuellen Informationsstand beigetragen.

Dr. H.J. Trebst, Dr. T. Schlurick und P. Urbainsky haben in die Erstellung des online-Datenerfassungssystems sehr viel Arbeit investiert.

Voraussetzung zum Gelingen der Experimente am Analysenstrahlrohr und an der Tieftemperaturbestrahlungsanlage des Erlanger Tandembeschleunigers waren die ungezählten (Tag- und Nacht-)Schichten meiner Kollegen: H. Adrian, Dr. B. Besslein, J. Bieger, V. Brückner, F. Gabler, A. Greiner, Dr. S. Klaumünzer, M. Lehmann, F. Löffler, Dr. H. Neumüller, C. Nölscher, K. Schmelz, W. Schmidt, W. Schubert, L. Söldner, W. Steudtner, W. Szymczak, B. Tshedanoff. Christoph Nölscher verdanke ich eine sorgfältige Durchsicht des Manuskripts.

Frau M. Hofer bewältigte bei der Reinschrift der Arbeit die großen Papiermengen, ohne ihre gute Laune zu verlieren.

Lebenslauf

3. April 1948 geboren in Forchheim/Ofr.
Eltern: Georg Müller, Postoberrat und Ehefrau Ilse, geb. Grüner
- 1954-1958 Besuch der Volksschule am Lutherplatz in Nürnberg
- 1958-1967 Besuch des humanistischen Neuen Gymnasiums in Nürnberg; Abschluß: Abitur
- 1967-1969 Pflichtwehrdienst bei 1./Hflg. Btl 12 in Niederstetten
- April 1969 Immatrikulation für das Fach Physik an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
- Oktober 1971 Vordiplomprüfung in Physik
- September 1972-
Juli 1974 Diplomarbeit am Physikalischen Institut der Universität Erlangen-Nürnberg bei Prof. Dr. G. Ischenko mit dem Thema: "Spektrometrie elastisch rückgestreuter Ionen an Metalloberflächen und dünnen Mehrfachsichten als Methode einer quantitativen Mikroanalyse"
- Juli 1974 Diplomprüfung im Fach Physik
- August 1974-
Dezember 1978 Wissenschaftlicher Angestellter am Physikalischen Institut
- Seit Januar 1979 Wissenschaftliche Hilfskraft (betraut mit der Wahrnehmung der Dienstgeschäfte eines Akademischen Rates im Beamtenverhältnis auf Zeit)
- Seit 1972 Mitarbeit in folgenden Organen der akademischen Selbstverwaltung: 1972-1974: Studentenvertreter in der Fachgruppe Physik; seit 1976 Vertreter der Gruppe der wissenschaftlichen Mitarbeiter im Fachbereichsrat bzw. Naturwissenschaftliche Fakultät I: Mathematik und Physik; seit 1976 Mitglied der Versammlung der Universität Erlangen-Nürnberg

